

VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA
HORNICKO-GEOLOGICKÁ FAKULTA

Institut environmentálního inženýrství

ZHODNOCENÍ VYUŽITELNOSTI
FERÁTŮ ($\text{Fe}^{\text{IV-VI}}$) PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ
ENVIROMENTÁLNĚ VÝZNAMNÝCH
LÉČIV Z ODPADNÍCH VOD

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor :

Bc. Ondřej Chovanec

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.

Ostrava 2017

VŠB – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA

FACULTY OF MINING AND GEOLOGY

Institute of environmental engineering

**EVALUATION OF APPLICABILITY OF
FERRATE ($\text{Fe}^{\text{IV-VI}}$) FOR REMOVING
ENVIRONMENTALLY SIGNIFICANT
DRUG RESIDUES FROM WASTEWATER**

DIPLOMA THESIS

Author:

Bc. Ondřej Chovanec

Supervisor:

doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.

Ostrava 2017

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Hornicko-geologická fakulta
Institut environmentálního inženýrství

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Ondřej Chovanec

Studijní program:

N2102 Nerostné suroviny

Studijní obor:

2102T006 Technologie a hospodaření s vodou

Téma:

Zhodnocení využitelnosti ferátů (FeIV-VI) při odstraňování
environmentálně významných reziduí léčiv z odpadních vod
Evaluation of applicability of ferrate (FeIV-VI) for removing
environmentally significant drug residues from wastewater

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

1. Úvod a cíle diplomové práce
Teoretická část
2. Současný stav problematiky průniku znečišťujících látek do povrchových a
podzemních vod
3. Feráty
Praktická část
4. Optimalizace aplikačních podmínek pro použití ferátů na modelových vzorcích vod
5. Testování účinnosti ferátů ve spojení s peroxidem vodíku
6. Ověření účinnosti ferátů na reálných vzorcích odpadních vod
7. Ověření desinfekčních účinků ferátů na reálných vodách
8. Diskuze výsledků
9. Závěr

Seznam doporučené odborné literatury:

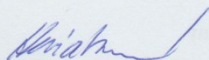
- [1]. LACINA P., VODIČKOVÁ E., DVOŘÁK V., POLENKOVÁ A.. Feráty (FeV a FeVI) v sanační praxi a jejich využití při sanaci podzemních vod. GEOTest a.s., Brno, Konference, sympozia, semináře - Geochemie, Česká republika 2014.
- [2]. LACINA P., DVOŘÁK V., VODIČKOVÁ E., POLENKOVÁ A.. Pilotní aplikace ferátů (FeV a FeVI) v kombinaci s peroxidem vodíku za účelem efektivní a rychlé ex-situ sanace podzemních vod. GEOTest a.s., Brno Česká republika.
- [3]. SHARMA V.K.. Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant. Advances in Environmental Research 6, 143-156., Department of Chemistry, Florida Institute of Technology. 2002.
- [4]. SHARMA V. K., KAZAMA F., JIANGYONG H., RAY A. K.. Ferrates (iron (VI) and iron (V)): environmentally friendly oxidants and disinfectants, Journal Water Health. 2005
- [5]. JIANG J.Q., ZHOU Z.. Removal of Pharmaceutical Residues by Ferrate (VI). School of Engineering and Built Environment, Journal PLOS ONE, Glasgow 2013.
- [6]. SHARMA V.K., ZBOŘIL R., VARMA R.S.. Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies. Acc. Chem. Res., 48 (2), pp 182-191, 2015.

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2016

Datum odevzdání: 28.04.2017



doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.
vedoucí institutu



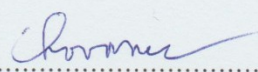
prof. Ing. Jaroslav Dvořáček, CSc.
pověřený vedením fakulty

Prohlášení autora diplomové práce

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu. Byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě: 28. 4 2017

Ondřej Chovanec

podpis studenta 

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat paní doc. Ing. Daniele Plaché Ph.D. za poskytnuté konzultace a pomoc v praktické části mé diplomové práce. Rovněž bych chtěl poděkovat firmě GEOtest a.s. za poskytnuté téma diplomové práce a za její financování.

Dále bych chtěl poděkovat pracovníkům Centra nanotechnologií VŠB-TUO za poskytnutou pomoc a prostor při provedení analýz.

Abstrakt

Cílem této diplomové práce je ověřit účinnost a zhodnotit využitelnost ferátů při odstraňování problematických a v současné době hojně diskutovaných kontaminantů odpadních vod, kterými jsou léčiva ze skupiny nesteroidních protizánětlivých látek a estrogenních hormonálních léčiv. V práci byl použit železan draselný (potassium ferrate) od firmy NANOIRON s.r.o. Byly sledovány interakce ferátů s uvedenými látkami v modelových vodných roztocích a odpadní vodě. Ze získaných výsledků vyplynulo, že za různých podmínek lze železanem draselným odstranit z modelových vzorků vody 4,25 % až 78,09 % ibuprofenu, 30,10 % až 100 % diklofenaku, 47,27 % až 99,27 % estronu a 80 % až 100% ethynylestradiolu.

Klíčová slova: Feráty, železan draselný, Ibuprofen, Diklofenak, estron, ethynylestradiol, HPLC, GC, SPE, NSAIDs, estrogeny.

Abstract

Object of this thesis is to verify effectiveness and evaluate usefulness of ferrates in for removal of problematic and nowadays very discussed contaminants of waste water, which are pharmaceuticals from the group of NSAIDs and estrogenic hormonal drugs. In this work was used potassium ferrate from company NANOIRON s.r.o. Interactions between ferrates and mentioned substances in model water solutions and waste water were observed. It was concluded from results obtained in this work that potassium ferrate can remove in different conditions ibuprofen from 4.25% to 78.09%, diclofenac from 30.10% to 100%, estrone from 47.27% to 99.27% and ethynylestradiol from 80% to 100%. from model water solutions samples.

Keywords: Ferrates, Potassium ferrate, Ibuprofen, Diclofenac, Estrone, Ethynylestradiol, HPLC, GC, SPE, NSAIDs, estrogens.

OBSAH

1	ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	1
	TEORETICKÁ ČÁST.....	3
2	SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY PRŮNIKU ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK DO POVRCHOVÝCH A PODZEMNÍCH VOD	3
2.1	Povrchové vody.....	4
2.1.1	Zdroje znečištění povrchových vod	5
2.2	Podzemní vody.....	6
2.2.1	Zdroje znečištění podzemních vod	7
2.3	Vybrané kontaminanty	8
2.3.1	Nesteroidní protizánětlivé látky.....	9
2.3.1.1	Charakteristika ibuprofenu.....	10
2.3.1.2	Charakteristika diklofenaku	11
2.3.1.3	Analytické stanovení ibuprofenu a diklofenaku	13
2.3.1.4	Cesty ibuprofenu a diklofenaku do ŽP.....	15
2.3.1.5	Ibuprofen a diklofenak ve vodách.....	16
2.3.1.6	Ekotoxické účinky ibuprofenu a diklofenaku	18
2.3.2	Látky estrogenního charakteru.....	19
2.3.2.1	Charakteristika estronu.....	20
2.3.2.2	Charakteristika ethynylestradiolu.....	21
2.3.2.3	Analytické stanovení estrogenních látek.....	23
2.3.2.4	Cesty estrogenních látek do ŽP.....	23
2.3.2.5	Estrogenní látky ve vodách	24
2.3.2.6	Ekotoxické účinky estrogenních látek	27
2.4	Metody eliminace vybraných kontaminantů	28
2.5	Legislativa týkající se vybraných kontaminantů.....	28
2.5.1	Legislativa EU	29
2.5.2	Legislativa ČR	29
3	FERÁTY	31
3.1	Historie.....	34
3.2	Výroba.....	34
3.2.1	Suchá oxidace železa za vysokých teplot	35

3.2.2	Elektrochemická metoda.....	36
3.2.3	Vlhká oxidace Fe^{III} oxidačními činidly	36
3.3	Princip eliminace.....	37
3.4	Možnosti uplatnění.....	39
3.4.1	Čištění odpadních vod	40
3.4.2	Dezinfekce vod	41
3.5	Praktické aplikace	43
3.5.1	Pilotní aplikace ferátů (Fe^{VI} a Fe^{V}) v kombinaci s peroxidem vodíku za účelem efektivní a rychlé ex-situ sanace podzemních vod.....	43
3.5.2	Dočištění a hygienizace komunálního odtoku z ČOV pomocí směsi železanů/železičnanů a nanočástic nulamocného železa	45
3.6	Výhody a nevýhody	47
PRAKTICKÁ ČÁST		48
4	OPTIMALIZACE APLIKAČNÍCH PODMÍNEK PRO POUŽITÍ FERÁTŮ NA MODELOVÝCH VZORCÍCH VOD.....	48
4.1	Použité chemikálie	51
4.2	Použité přístroje, pomůcky a software	51
4.3	Pracovní postup pro analytická stanovení.....	53
4.3.1	Příprava zásobních roztoků.....	53
4.3.2	Analýza ibuprofenu a diklofenaku.....	53
4.3.2.1	Kalibrace přístroje	53
4.3.2.2	Příprava pufru.....	54
4.3.2.3	SPE extrakce	54
4.3.2.4	Kapalinová chromatografie	55
4.3.3	Analýza estrogenů.....	56
4.3.3.1	Kalibrace přístroje	56
4.3.3.2	Příprava vnitřního standardu	56
4.3.3.3	Příprava derivatizačního činidla.....	57
4.3.3.4	SPE extrakce	57
4.3.3.5	Derivatizace vzorku	58
4.3.3.6	Plynová chromatografie	58
4.4	Testování účinnosti ferátů	58

4.4.1	Ibuprofen a diklofenak	58
4.4.1.1	Vliv množství ferátů na oxidaci látek	59
4.4.1.2	Účinnost oxidace v čase	60
4.4.1.3	Vliv pH na oxidaci	60
4.4.2	Estron a ethynylestradiol	61
4.4.2.1	Vliv množství ferátů na oxidaci látek	61
4.4.2.2	Účinnost oxidace v čase	62
4.4.2.3	Vliv pH na oxidaci	62
5	VÝSLEDKY TESTOVÁNÍ ÚČINNOSTI FERÁTŮ	64
5.1	Výtěžnost použitých SPE kolonek	64
5.2	Kalibrační křivky	65
5.3	Odstranění ibuprofenu s využitím ferátů	66
5.3.1	Vliv množství ferátů	66
5.3.2	Účinnost oxidace ibuprofenu v čase	67
5.3.3	Vliv pH na oxidaci ibuprofenu	67
5.4	Odstranění diklofenaku s využitím ferátů	68
5.4.1	Vliv množství ferátů	68
5.4.2	Účinnost oxidace diklofenaku v čase	69
5.4.3	Vliv pH na oxidaci diklofenaku	70
5.5	Odstranění estronu s využitím ferátů	71
5.5.1	Vliv množství ferátů	71
5.5.2	Účinnost oxidace estronu v čase	72
5.5.3	Vliv pH na oxidaci estronu	73
5.6	Odstranění ethynylestradiolu s využitím ferátů	74
6	OVĚŘENÍ ÚČINNOSTI FERÁTŮ NA REÁLNÝCH VZORCÍCH	
	ODPADNÍCH VOD	76
6.1	Pracovní postup	77
6.2	Výsledky	78
7	OVĚŘENÍ DEZINFEKČNÍCH ÚČINKŮ FERÁTŮ NA REÁLNÝCH VODÁCH	
	82
8	DISKUZE VÝSLEDKŮ	83
	ZÁVĚR	88

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	89
SEZNAM OBRÁZKŮ	100
SEZNAM TABULEK.....	102

1 ÚVOD A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Životní prostředí (ŽP) bylo po celou dobu rozvoje lidské civilizace přímo či nepřímo ovlivňováno antropogenními vlivy. Každá změna, malá či velká, může v celkovém důsledku narušit rovnováhu v ŽP a následně se projevují různé negativní vlivy. Člověk si začal všimnout těchto výkyvů relativně nedávno, jelikož důsledky změn se projevují často až v průběhu času podle vlastností dané látky (perzistence, akumulace, bioakumulace). Jedním z hlavních médií přenosu znečišťujících látek v ŽP je voda. Ve vodním prostředí je dnes detekováno mnoho různých látek, které se v ŽP se přirozeně nevyskytují, jako důsledek žádného nebo nedokonalého odstraňování během čistících procesů na čistírnách odpadních vod (ČOV). Vzniká tak závažný problém, jehož řešení je nezbytné pro zachování udržitelného rozvoje. V odpadních vodách (OV) jsou stále častěji detekovány skupiny léčiv s různými vlastnostmi, které ovlivňují ŽP. Alarmující by měla být přítomnost látek schopných narušovat fyziologické funkce endokrinních hormonů, tzv. endokrinních disruptorů (EDs). Problémem jsou rovněž nesteroidní protizánětlivé látky (NSAIDs), látky s antibakteriálními účinky nebo hormony. Tyto látky kvůli nedostatečnému odstranění v procesu čištění vod pronikají do vod povrchových, ve kterých mohou negativně ovlivňovat žijící organismy.

Nejspíš jediné a nejvhodnější řešení v současnosti, týkající se zamezení vstupu těchto látek do ŽP je zdokonalení stávajících technologií ČOV, či rozšíření systému o dočišťovací technologie, které budou schopny tyto látky efektivně odstraňovat. Existuje mnoho navržených postupů založených například na principu adsorpce, ozonizace, pokročilých oxidačních metod aj. Zajímavou volbou řešení tohoto problému by mohla být aplikace inovativních materiálů na bázi železa ve vyšších oxidačních stavech, tzv. ferátů. Feráty se vyznačují silnými oxidačními účinky a z pohledu environmentálních aplikací je velkou výhodou jejich neškodnost vůči okolnímu prostředí. Během reakce netvoří žádné toxické ani cizorodé produkty pro ŽP a finálním produktem jsou směsi hydroxidů a polyhydroxykomplexů železa, které se v prostředí běžně vyskytují. Byly rovněž prokázány další pozitivní vlastnosti ferátů a to desinfekční účinky. V průběhu reakcí slouží také jako dobrý sorpční materiál či flokulant. Na základě těchto vlastností se feráty jeví jako dokonalý materiál, avšak jejich uplatnění v praxi je zatím velmi komplikované. Hlavním důvodem je jejich nízká stabilita ve vodním prostředí a vysoká cena. Je tedy

třeba provést vhodnou komplexní studii, která zhodnotí využitelnost ferátů a jejich reálné možnosti aplikace vzhledem k jejich ceně a účinnosti na vybraná významná rezidua léčiv.

Cílem diplomové práce je ověření účinnosti a zhodnocení využitelnosti ferátů při odstraňování problematických a v současné době velmi diskutovaných znečišťujících látek z OV, jakými jsou léčiva ze skupiny NSAIDs - nesteroidních protizánětlivých látek (ibuprofen a diklofenak) a estrogenních hormonálních látek (estron a ethynylestradiol). V rámci práce by měla být provedena a zhodnocena optimalizace aplikačních podmínek, během kterých dochází k nejefektivnějšímu odstranění výše uvedených látek.

TEORETICKÁ ČÁST

2 SOUČASNÝ STAV PROBLEMATIKY PRŮNIKU ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK DO POVRCHOVÝCH A PODZEMNÍCH VOD

Znečišťující látky vnikají do vod mnoha způsoby. Obecně by rizika ohrožení vod bylo vhodné vnímat ve dvou propojených částech. Každá část má své specifické parametry a základní vývojové trendy [1, 2]:

- povrchová voda
- podzemní voda

Povrchové vody jsou extrémně zranitelné a kvalita se mění velmi rychle v závislosti na přírodních nebo antropogenních vlivech. Případná havárie v povrchových vodách odeznívá zpravidla velmi rychle v průběhu několika dní až týdnů. U kontaminace podzemních vod může odeznění trvat řadu měsíců až let. Rozsah a působení zátěže jsou často obtížně předvídatelné. Proto je kontaminace podzemních vod větším problémem, než kontaminace povrchových vod a to zejména proto, že podzemní voda má větší užitkovou hodnotu, než povrchová voda [1, 2].

Voda je skvělým rozpouštědlem a je schopná ze své fyzikální podstaty přijímat látky organické nebo anorganické. Proto existuje reálné riziko kvalitativního znehodnocení vodních zdrojů [1, 2].

V každém státě světa, v každém průmyslovém odvětví vzrůstá riziko kontaminace ŽP chemickými, nebezpečnými nebo zvláště nebezpečnými látkami. I když jsou přijata různá opatření vůči průnikům těchto kontaminantů do ekosystému, stále vznikají nová rizika a pravděpodobně i nadále vznikat budou. Pro zlepšení nynějšího stavu kvality vod je třeba podrobná znalost současné kvality vod, provedení analýzy rizik pro jednotlivá nebezpečí, prevence, zlepšení čistících technologií a propracovaný systém krizového plánování [1, 2].

Obecně z hlediska kvality vod představují hlavní zdroje zátěže toků odpady, produkované z jednotlivých oblastí socioekonomických aktivit transportovaných do povrchových nebo podzemních vod. Zdroje znečištění lze rozdělit podle různých

kritérií. Například podle původu znečištění, prostorové povahy zdroje nebo převažujícího mechanismu transportu látek [1, 2].

Podle původu znečištění se zdroje dělí na [1, 2]:

- přírodní
- antropogenní

Podle prostorové povahy se zdroje znečištění dělí na [1, 2]:

- zdroje bodové
- zdroje plošné
- zdroje liniové

Podle charakteru transportu znečišťující látky se dělí na [1, 2]:

- zdroje bodové
- zdroje difúzní
- zdroje plošné

Bodové zdroje mohou představovat místo soustředěného vypouštění surových nebo čištěných odpadních vod z různých zařízení do recipientu. Zdroje difúzní jsou rozptýlené malé bodové zdroje znečištění, které ústí do recipientu z několika míst. Plošné zdroje představují povrchové splachy a smyvy z plochy povodí, především ze zemědělsky využívaných ploch [1, 2].

2.1 Povrchové vody

Povrchové vody jsou všechny vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu. Mohou se dělit na vody kontinentální a vodu mořskou. Kontinentální povrchové vody jsou jednak tekoucí (vodní toky) a stojaté (jezera, nádrže, rybníky). Dále podle užití lze tekoucí vody rozlišit na toky vodárenské (voda je po úpravě určena pro konzumaci) a ostatní (obecně užitné - pro průmysl, chov ryb, závlahy atd.) [3].

2.1.1 Zdroje znečištění povrchových vod

Jak už bylo řečeno, povrchová voda je nejvíce vystavena znečišťování různými kontaminujícími látkami. Až na určité výjimky nemají žádná ochranná pásma jak je tomu u zdrojů pitných vod. Jediná ochrana je ochrana legislativní. Vodní zákon přiměřeně chrání povrchové vody v řadě aspektů a rizikových situacích [1, 2].

Z praktického hlediska lze zdroje znečištění rozdělit na bodové, plošné a havarijní:

Za bodové zdroje znečištění jsou považovány [1, 2]:

- Průmyslové objekty

Zařízení nebo objekty, které vyrábějí závadné, nebezpečné nebo zvláště nebezpečné chemické látky. A dále všechny jiné objekty, které s těmito organickými a anorganickými látkami ve výrobním cyklu pracují.

- Výpusti kanalizačních systémů odpadních nečištěných vod

Kanalizační systém menších obcí než 2000 ekvivalentních obyvatel. Kde odpadní voda z domácností nepřitéká na ČOV.

- Odlehčovací komory jednotné kanalizace

Riziko, že při odlehčení nadměrného průtoku vod při deštivých srážkách dojde k vyplavení silně koncentrovaných látek do recipientu.

- Výpusti z kanalizací dešťových vod

Dochází k odtoku do recipientu, zejména ropných látek.

- Havarijní výpusti před ČOV

Zejména při nefunkčnosti/odstávce ČOV odtékají silně koncentrované OV do recipientu.

- Výpusti ze zemědělských objektů

Především se jedná o výpusti z objektů živočišných výroben a zpevněných ploch areálu.

Mezi plošné zdroje znečištění patří zejména [1, 2]:

- Zemědělské obdělávané plochy

Hnojení, nadměrné používání pesticidů a s tím spojené splachy do vodního prostředí.

- Lesní porosty

Používání vybraných látek chemického původu k ochraně lesní vegetace.

- Zpevněné plochy v zastavěných územích

Jedná se o úniky ropných látek a tuků ze zemědělské techniky či silně koncentrovaných organických látek rostlinného původu (siláž) z technologické části zemědělských podniků.

- Plochy ohrožené erozí půdy

Nevhodný druh plodin, nevhodný systém orání půdy na svažitéch plochách.

Havarijním znečištěním se rozumí [1, 2]:

- Průmyslové havárie

Úniky nebezpečných látek do kanalizace nebo recipientu přímo z výrobního cyklu, ze skladovacích prostor a provozně-bezpečnostních zařízení.

- Havárie na ČOV

Při vyřazení ČOV z provozu dochází k odtoku velmi silně koncentrovaných OV městských a průmyslových.

- Dopravní havárie

Mají lokální charakter, a pokud je zajištěn rychlý profesionální zásah, dopady jsou minimální.

2.2 Podzemní vody

Podzemní voda je voda přirozeně se vyskytující v horninovém prostředí, pokud není vázaná kapilárními silami. Tato voda je obsažena v zemských dutinách a zvodnělých zemských vrstvách. Chemické složení vod je velmi rozmanité. Podzemní vody jsou

největší zásobárna sladké vody na světě. Obyvatelé Evropské unie jsou z cca 75% zásobováni pitnou vodou z podzemních zdrojů. Rovněž je využívána k zavlažování zemědělských ploch nebo také jako zdroj pro průmysl (např. chladicí vody). Podzemní vody s ohledem na jejich kvalitu a stále nižší množství by neměly být využívány k jiným účelům než ke konzumaci [3, 4].

2.2.1 Zdroje znečištění podzemních vod

I přes vyšší stupeň ochrany před kontaminací jsou podzemní vody ohrožovány těmito faktory:

Bodovým znečištěním [1, 2]:

- Skládky komunálního odpadu

Především skládky bez podrobného hydrogeologického průzkumu území, znalosti proudění podzemní vody, hloubky zvodněných vrstev a infiltrační schopnosti půdy zachycovat závadné látky.

- Skládky průmyslového odpadu a chemických látek

Jedná se o všechny druhy skládek, které nejsou vodotěsně uzavřené před kontaminací půdního prostředí a zvodněných vrstev.

- Skládky chemických látek

Všechny druhy skladů chemických a jiných nebezpečných látek, pokud nemají perfektní bezpečnostní systémy.

- Staré ekologické zátěže

Často patří k nejnebezpečnějším zdrojům kontaminace podzemních vod. O skládkách se neví mnoho, není znám charakter skládky, její obsah, množství ani bezpečnostní systémy proti pronikání závadných látek do přírodního prostředí.

Plošné zdroje znečištění mohou být [1, 2]:

- Zemědělské hospodaření

Jedná se o kontaminaci především organickými a anorganickými látkami do mělkých zvodněných vrstev při srážkách.

- Kanalizační systémy

Staré kanalizační sítě z betonových trub s nedokonalými spoji hrdel trub a další nedokonalé nebo porušené kanalizační objekty.

- Dopravní infrastrukturní stavby

Porucha nebo nedostatečná funkce lapačů ropných a dalších závadných látek z ploch komunikace, tunelů a dalších objektů s tím spojené.

Havarijní zdroje znečištění jsou [1, 2]:

- Průmyslové havárie

V porovnání s vlivem průmyslových havárií na kvalitu povrchových vod jsou dopady znečištění na podzemní vody minimální. Při profesionálním a rychlém zásahu, lze půdy rychle odtěžit nebo jinak zabezpečit a ke kontaminaci podzemních vod nemusí vůbec dojít.

- Povodňové události

Těmto událostem je složité se vyvarovat, jedná se o riziko přírodního charakteru. Kontaminace podzemních vod závadnými látkami z povrchových vod při povodních, vzniká pouze u vod zařazených do jakostní třídy III, IV a V.

2.3 Vybrané kontaminanty

Pro účel této diplomové práce byly vybrány látky ze skupiny NSAIDs (ibuprofen a diklofenak) a látky estrogenního charakteru (estron a ethynylestradiol). Jedná se o látky již detekované ve vodním prostředí s různými koncentracemi podle místa vzorkování. O těchto látkách se již několik let diskutuje, ale stále nejsou legislativně řešeny.

Jsou hojně využívané společnostmi, čištění vždy nedosahuje nejlepších výsledků, jejich vliv na ŽP je negativní a představují zdravotní riziko pro člověka a jiné organismy. Nejsou v podstatě nijak ve vodách sledovány a tak by bylo vhodné tyto látky v budoucnu efektivně monitorovat.

2.3.1 Nesteroidní protizánětlivé látky

Nesteroidní protizánětlivé látky (NSAIDs) jsou nejčastěji předepisovanou a používanou skupinou léčiv na světě. Primární schopností této skupiny léčiv je inhibovat cyklooxygenázu [5]. Jedná se o enzym potlačující rychlost syntézy prostanoidů, které způsobují řadu fyziologických procesů a patologických stavů v těle, jako bolest, horečka či záněty [6, 7]. Působí na centrální nervovou soustavu (CNS), ovlivňují pouze vnímání bolesti, samy o sobě nic neléčí. Z toho vyplývá, že jsou prospěšné k tlumení různých druhů bolestí (svalové, kloubní, menstruační, zubní aj.), rovněž snižují zvýšenou tělesnou teplotu a působí protizánětlivě. Nejsou návykové a neovlivňují dechové centrum [8, 9].

Z chemického hlediska lze NSAIDs rozdělit, viz tabulka č. 1:

Tabulka 1 Rozdělení NSAIDs [10]

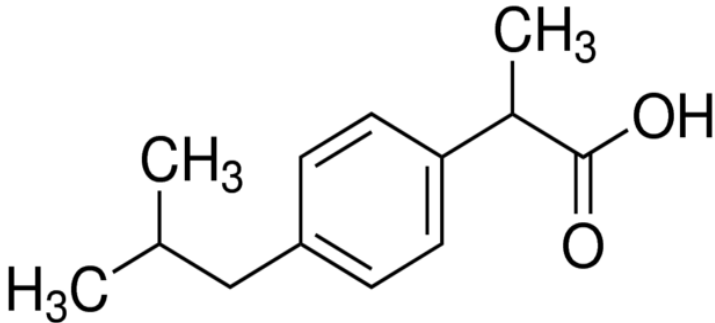
Anilinové deriváty	paracetamol propacetamol
Alkalony, koxiby, sulfoanilidy	celecoxib nabumeton nimesulid rofekoxib
Deriváty kyseliny octové	bromfenak diklofenak indometacin lonazolak sulindak tolmetin tropensin
Deriváty kyseliny propinové	dexibrufen flurbiprofen fenoprofen ibuprofen ketoprofen kys. niflumová kys. tiaprofenová
Deriváty kyseliny salicylové	diflunisal cholinsalicylát kys. acetylsalicylová lysinsalicylát
Fenamáty	etofenamát kys. flufenamová kys. mefenamová kys. tolfenamová
Oxikamy	meloxikam lornoxikam piroxikam tenoxikam

Pokračování tabulky č. 1

Pyrazolidiny	azapropazon dipyron kebuzon klofezon propyfenazon
---------------------	---

2.3.1.1 Charakteristika ibuprofenu

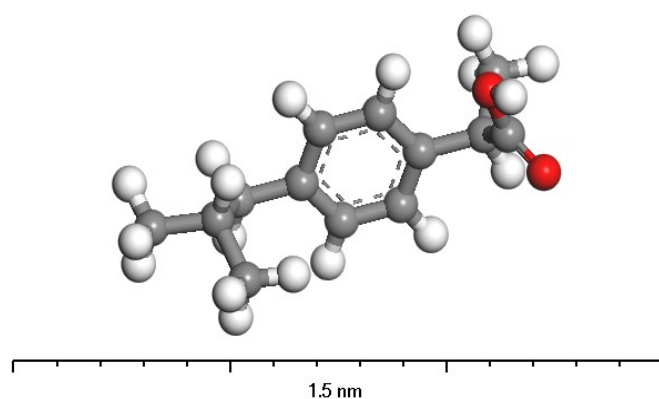
Tabulka 2 Vlastnosti ibuprofenu [7, 11, 12, 13]

Strukturní vzorec	 <p>Obrázek 1 Strukturní vzorec ibuprofenu [12]</p>
CAS	15687-27-1
Systematický název	kyselina 2-[4-(2-methylpropyl)fenyl]propanová
Sumární vzorec	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$
Molekulová hmotnost	206,28 g/mol
Teplota tání	76 °C
Rozpustnost ve vodě (při 25 °C)	21,0 mg/l
pK_a	4,91
logK_{ow}	3,50
logK_{ow} pH = 7	-1,34

Jedná se o bílou krystalickou látku (prášek) nebo bezbarvé krystaly. Ibuprofen je prakticky nerozpustný ve vodě, avšak je rozpustný v acetonu, etheru, methanolu a dichlormethanu. Rozpouští se v podstatě ve všech zředěných roztocích alkalických hydroxidů a uhličitánů. Teplota tání se pohybuje od 75 °C až 78 °C. Bod varu je 157 °C [11, 13, 14]. Bod vzplanutí je definován při 216,7°C. Chemicky se jedná o kyselinu 2-[4-(2-

methylpropyl)fenyl]propionovou [9]. Strukturní vzorec je znázorněn na obrázku č. 1, v tabulce č. 2 [11, 15, 16].

Ibuprofen patří mezi významné a často indikované nesteroidní antiflogistikum, antirevmatikum a analgetikum. Vzhledem ke své nízké toxicitě a minimálním nežádoucím vedlejším účinkům je volně prodejným léčivem. Konkrétně je tato látka obsažena v přípravcích jako Brufen, Advil forte, Panafen, Ibalgin, Ibuprofen, Nurofen, Modafen [7,10, 11].

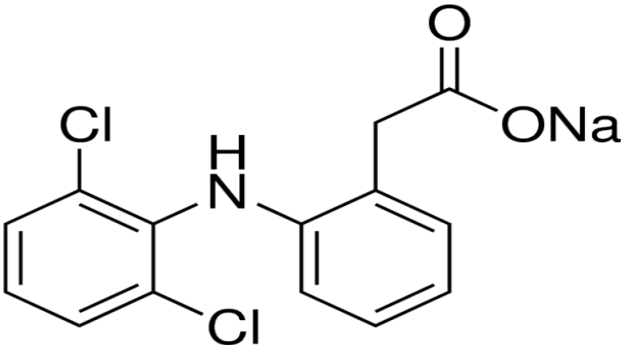


Obrázek 2 Molekula ibuprofenu (Autor Ing. Ondřej Dutko) [11]

Na obrázku č. 2 je znázorněn model molekuly ibuprofenu. Bílé zbarvení mají atomy vodíku, šedé jsou atomy uhlíku a červené atomy kyslíku. Model byl zpracován v programu Accelrys Materials Studio [11].

2.3.1.2 Charakteristika diklofenaku

Tabulka 3 Vlastnosti diklofenaku [7, 11, 17, 18]

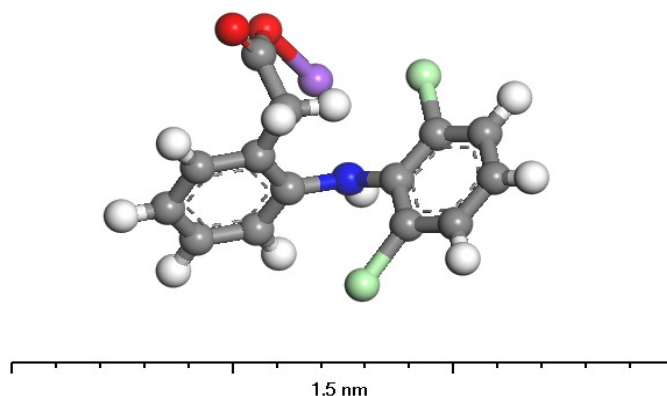
Strukturní vzorec	 <p>Obrázek 3 Strukturní vzorec diklofenaku [17].</p>
-------------------	--

Pokračování tabulky č. 3

CAS	15307-79-6
Systematický název	kyselina 2-[2-(2,6-dichlorofenylamino)fenyl]octová
Sumární vzorec	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$
Molekulová hmotnost	318,13 g/mol
Teplota tání	284 °C
Rozpustnost ve vodě (při 25 °C)	2,37 mg/l
pK_a	4,16
logK_{ow}	4,02
logK_{ow} pH = 7	-1,32

Jedná se o bílý nebo slabě nažloutlý krystalický prášek. Diklofenak je mírně rozpustný ve vodě, ale velmi snadno rozpustný v methanolu a ethanolu, špatně rozpustný v ethylacetátu a nerozpustný v etheru. Teplota tání se pohybuje kolem 284 °C [11, 18, 19]. Chemicky se jedná o sodnou sůl kyseliny 2-[2-(2,6-dichlorofenylamino)fenyl]octové, může se také vyskytovat ve formě draselné soli [9]. Strukturní vzorec je znázorněn na obrázku č. 3, v tabulce č. 3 [11, 16, 20, 21].

Diklofenak je významné antiflogistikum, antipyretikum a analgetikum. Čistý diklofenak se doporučuje uchovat ve vzduchotěsných obalech, chráněných před světlem při pokojové teplotě. Konkrétně je tato látka obsažena v lécích jako je Almíral, Diclofenac, Diclofen, Dolmina, Monoflam, Veral, Voltaren, Olfen, Uno [7, 10, 11, 22].

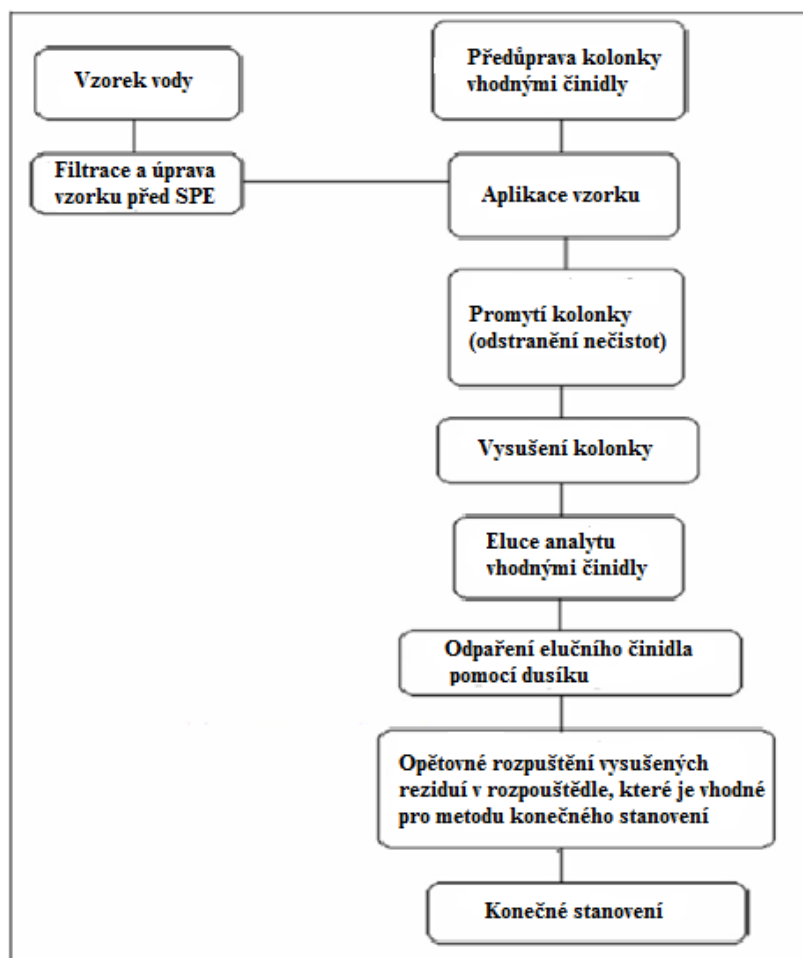


Obrázek 4 Molekula diklofenaku (Autor Ing. Ondřej Dutko) [11]

Na obrázku č. 4 je zobrazen model molekuly diklofenaku. Bílé jsou atomy vodíku, šedé atomy uhlíku, červené atomy kyslíku, modré atomy dusíku, zelené atomy chloru a fialové atomy sodíku. Model byl zpracován v programu Accelrys Materials Studio [11].

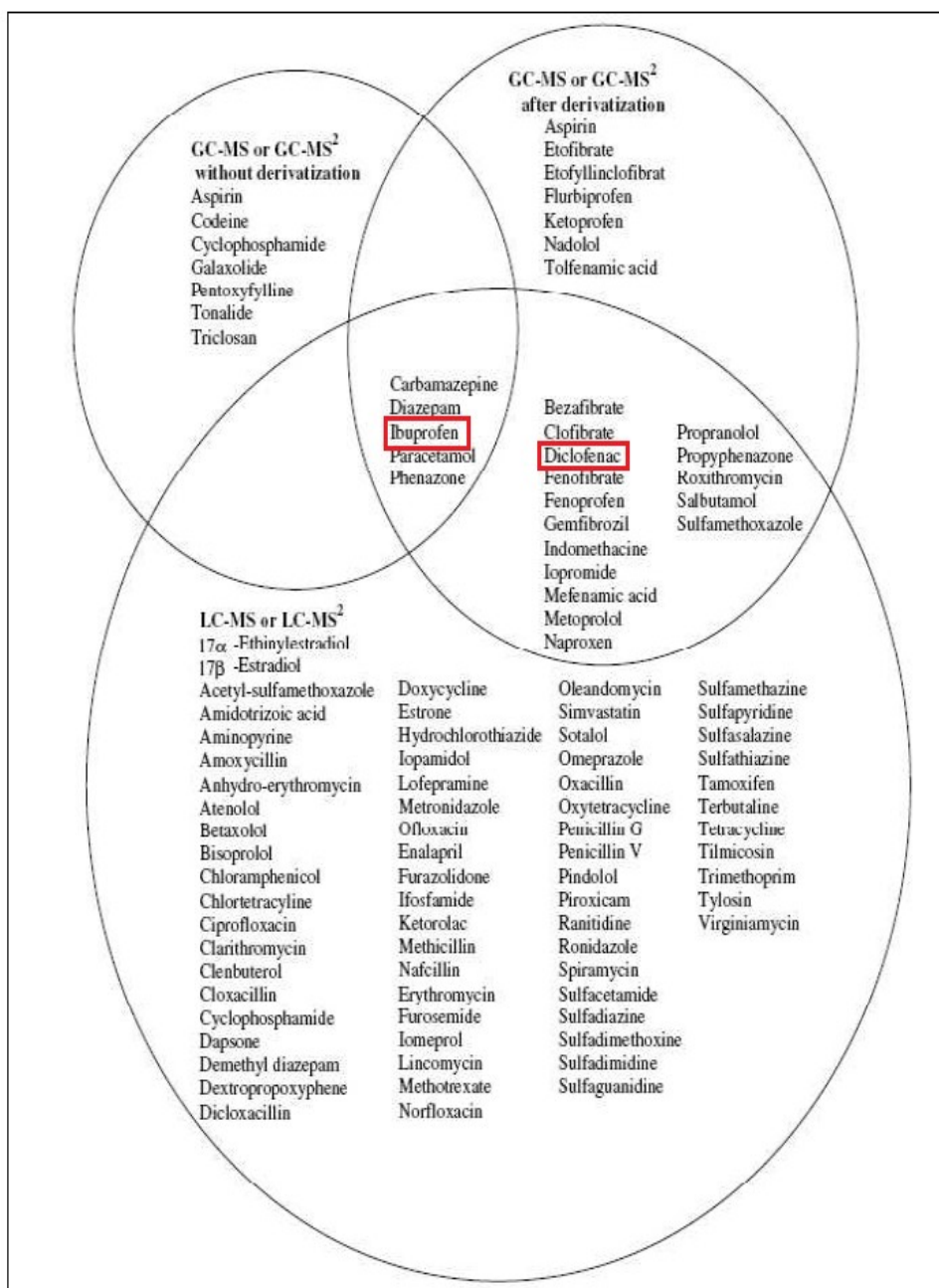
2.3.1.3 Analytické stanovení ibuprofenu a diklofenaku

Analytické stanovení léčiv ve vodném prostředí je v současné době založeno především na metodě extrakce pevnou fází (SPE – Solid Phase Extraction) v kombinaci se separačními metodami, viz obrázek č. 5. Nejčastěji se používají chromatografické metody. Hlavně kapalinová chromatografie (LC), vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HLPC), plynová chromatografie (GC) a ultraúčinná kapalinová chromatografie s vysokým rozlišením (UHPLC) [5, 10, 11].



Obrázek 5 Postup SPE při stanovení léčiv z vodného prostředí [10]

Ve velké míře se tyto metody používají ve spojení s hmotnostním spektrometrem. Například LC-MS nebo LC-MS², HLPC-MS nebo HLPC-MS², GC-MS nebo GC-MS² a UHPLC-MS nebo UHPLC-MS². Hmotnostní spektrometr plní funkci citlivého detektoru, a proto se pro detekci používá nejčastěji. Mohou však být použity i jiné detektory např. různé UV, fluorescenční nebo atomové emisní detektory. Obrázek č. 5 znázorňuje postup SPE při stanovení léčiv z vodného prostředí a obrázek č. 6 znázorňuje, jakými metodami lze ibuprofen a diklofenak stanovit [5, 10, 11].



Obrázek 6 Možnosti stanovení ibuprofenu a diklofenaku [10]

2.3.1.4 Cesty ibuprofenu a diklofenaku do ŽP

Průnik léčiv do ŽP začíná u výroby léčiv a jejich užitím, člověkem, i pro veterinární účely. Voda je médiem přenosu léčiv a samotným užitím cesta léčiva nekončí, ale vrací se zpět k lidem prostřednictvím potravy a pitné vody. Na obrázku č. 7 lze vidět koloběh léčiv v ŽP a propojenost celého systému [23, 24].



Obrázek 7 Osud léčiv v ŽP [24]

Do povrchových vod vstupují tyto aktivní látky hlavně dvěma cestami. Jednou cestou je nadměrné užívání léčiv obsahujících tyto aktivní látky. V České republice, i ve světě došlo k prudkému nárůstu spotřeby léčiv v důsledku poptávky a růstu populace [23, 24]. Spotřeba se pohybuje v desítkách milionů balení za rok. Reálná roční spotřeba ibuprofenu v ČR se pohybuje okolo cca 200 tun (k tomu je potřeba připočítat cca 10 tun čistého ibuprofenu z nelegálních výroben drog) [25]. Roční spotřeba diklofenaku v České republice dosahuje přibližně 20 tun [26, 27]. Odhadnout přesné distribuované množství je složité, vzhledem k tomu, že určitá část léčiv s těmito aktivními látkami může být koupena bez předpisu v lékárnách aj. Nejsou tedy nijak evidovány. Předpokládá se však, že spotřeba bude vyšší než uvedena, a nepředpokládá se, že by se hodnoty spotřeby měly v budoucnu snižovat, spíše je pravděpodobný jejich pomalý konstantní růst.

Lidské tělo není schopno využít veškeré množství aktivní látky podané léčivem a tak dochází k tomu, že její určitá část je z těla vyloučena přirozenou cestou v nezměněné podobě. Zbytky léčiv a jejich metabolitů se tak dostávají na ČOV a následně do povrchových vod [24].

Druhým velkým zdrojem přítomnosti těchto látek ve vodách je farmaceutický průmysl. Ve výrobnách vznikají OV, které obsahují aktivní látky ve vysokých koncentracích. OV farmaceutického průmyslu sice podstupují speciální dočišťovací technologie na průmyslových ČOV, avšak nelze zabránit uniku určité části reziduí do povrchových vod [24].

2.3.1.5 Ibuprofen a diklofenak ve vodách

Léčiva mohou být v povrchových vodách přítomna v koncentracích řádově od ng/l až $\mu\text{g/l}$. Vzhledem k nízkým koncentracím účinných látek je prakticky vyloučena jakákoliv akutní toxicita. Problémy ale způsobuje jejich chronická toxicita, které je nepřetržitě vystavena zejména vodní fauna a flóra [24]. Z tabulky č. 4 lze vyčíst příklady koncentrací ibuprofenu a diklofenaku v povrchové vodě.

Tabulka 4 Koncentrace ibuprofenu a diklofenaku v povrchové vodě [28]

Látka	Koncentrace [ng/l]	Místo odběru vzorku
Ibuprofen	<18	New Jersey [29].
	<0,3-100	Řeka Taff (UK) [30].
	LOD - 129	Španělsko [31].
Diklofenak	<0,5-85	New Jersey [29].
	LOQ -219	Řeka Taff (UK) [30].
	<0,5-261	Španělsko [31].

LOD - mez detekce, LOQ - mez stanovitelnosti

V podzemních vodách se léčiva nacházejí jen ojediněle, ve velmi nízkých koncentracích, což je většinou způsobeno blízkostí skládek nebo ČOV, případně jiných bodových zdrojů. Bylo však rovněž prokázáno, že diklofenak a kyselina klofibrová byly v podzemních vodách detekovány v několika případech, aniž by měly vztah ke konkrétnímu zdroji kontaminace. Žádné nebo velmi malé znečištění podzemních vod

je pravděpodobně dáno jejich dobrou izolací od vod povrchových pomocí vrstev s nízkým koeficientem propustnosti a dobrou sorpční schopností půd, kterými podzemní voda proudí. Zde však může postupem času dojít k výraznému zhoršení stavu podzemních vod důsledkem nasycení zemin nebo vnější změny podmínek, po které se navázané látky začnou uvolňovat zpět do vody [32].

Léčiva jsou hojně využívána v domácnostech, a tak mohou být léčivé látky a jejich metabolity snadno vyloučeny člověkem do městských OV. Podle povahy jsou některá léčiva odstraňována v biologickém procesu, jiná jsou eliminována až v chemickém stupni. Některé léčivé látky nemusí být odstraněny vůbec. Samotná účinnost ČOV při odstraňování těchto látek z OV je různá v závislosti na použitých čistírenských procesech a technologiích. Ibuprofen a diklofenak patří mezi nejčastější a v největší míře se vyskytující léčiva v OV [11]. Průměrné koncentrace ibuprofenu se mohou pohybovat kolem cca 0,49 $\mu\text{g/l}$ až 990 $\mu\text{g/l}$ u diklofenaku kolem 0,01 $\mu\text{g/l}$ až 510 $\mu\text{g/l}$ [7]. Průměrná efektivita čištění v ČOV pro ibuprofen se pohybuje od 0 % až 87% a pro diklofenak od 0 % po 59 %. Do povrchových vod se tak může dostat vysoké množství těchto látek [32, 33]. Příklady účinnosti ČOV pro odstranění ibuprofenu a diklofenaku jsou zaznamenány v tabulce č. 5.

Tabulka 5 Koncentrace a účinnost na ČOV [34]

Léčivo	Přítok do ČOV [$\mu\text{g/l}$]	Odtok z ČOV [$\mu\text{g/l}$]	Účinnost odstranění [%]
Diklofenak	3	2,5	17 [23]
	1	0,29	71 [34]
	2,8	1,9	23±30 [35]
	1,3	x	x [36]
	0,4-1,9	0,4-1,9	0 [37]
Ibuprofen	5,7	0,18	97 [38]
	28	3	98 [39]
	3	x	96 [40]
	38,7	4	90 [41]
	2,6-5,7	0,9-2,1	60-70 [42]

x - data nejsou k dispozici

Převážná část zdrojů pitné vody v České republice pochází z podzemních a z chráněných vodárenských nádrží. V těchto zdrojích se obsah reziduí léčiv ve vysokých koncentracích nepředpokládá. Možné kontaminace těmito látkami povrchových zdrojů pitných vod (úpravny vod) jsou pravděpodobnější, avšak obecně v pitných vodách se počet pozitivních výskytů bude objevovat ojediněle. Lze předpokládat, že výskyt těchto léčiv v pitných vodách je buď velmi nízký (nedetekovatelný současnými analytickými postupy) nebo velmi málo pravděpodobný. Vlivem koloběhu vody v přírodě léčiva pronikají do pitných vod. Přítomnost byla prokázána ve vodovodních sítích v USA. V Evropě je podle současných studií kontaminace pitných vod minimální, avšak ojedinělé případy již byly zaznamenány. Vodárenské společnosti obecně netestují přítomnost daných látek, nebo testují pouze několik vybraných látek [43, 44].

2.3.1.6 Ekotoxické účinky ibuprofenu a diklofenaku

Na základě publikovaných studií lze usuzovat, že bioakumulace NSAIDs v prostředí a v organismech probíhá. Byly sepsány studie, podle kterých ibuprofen i jiné látky byly obsaženy ve vodních organismech

Ibuprofen zapříčinil zvětšení jater a zvyšoval produkci vajíček u druhu Medaka japonského (*Oryzias latipes*). Dále bylo zjištěno, při testech ekotoxicity na Hrotnatce velké (*Daphnia magna*), že dochází k snížení populace v rozmezí koncentrací 0-80 $\mu\text{g/l}$. Inhibice růstu byla potvrzena u okřehku malého (*Lemna minor*) v koncentracích 1000 $\mu\text{g/l}$ po dobu 7 dnů a stimulace růstu sinic (*Synechocystis*) v koncentracích 10 $\mu\text{g/l}$ po dobu 5 dnů [45].

Diklofenak se používá i jako veterinární léčivo a je podáván dobytku. Bylo prokázáno, že se akumuluje v organismu a po jeho úhynu se dále dostává do potravního řetězce. Existují důkazy prokazující, že diklofenak poškozuje játra tří druhů supů (*Gyps bengalensis*, *Gyps Indus*, *Gyps tenuirostris*), kteří se uhynulým dobyt看 živili a rovněž pstruha duhového (*Oncorhynchus mykiss*). Diklofenak rovněž inhibuje růst sladkovodních a mořských řas [11, 46, 47, 48].

2.3.2 Látky estrogenního charakteru

Estrogenní látky se dělí na endogenní hormony syntetizované v těle organismu nebo exogenní (environmentální), které nejsou součástí endokrinního systému, a které se dále dělí podle původu na fytoestrogeny (rostlinný původ), mykoestrogeny (plísňový původ) a xenoestrogeny (syntetický/antropogenní původ). Mezi endogenní estrogeny patří například estradiol, estron a estriol [49, 50].

Fytoestrogeny jsou obsaženy v cca 300 druzích rostlin. V obilninách, luštěninách, listové zelenině, travinách, ovoci aj. Nejběžnější fytoestrogeny jsou isoflavonoidy (equol, biochanin A, daidzein, genistein), lignany (enterodiol, matairesinol), kumustany (kumestrol), laktony, steroly, naringeniny [49, 50].

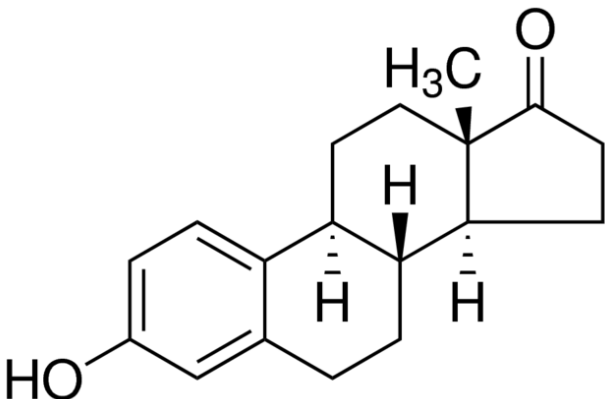
Jako mykoestrogeny lze uvést zearalenon a jeho deriváty (α - a β -zearalol). Jedná se o toxiny produkované plísní *Fusarium*, které napadají některé druhy obilnin [49, 51]. Zearalenon se někdy využívá jako růstový hormon pro hospodářská zvířata [49, 51].

Xenoestrogeny jsou průmyslově vyráběné produkty nebo jejich metabolity. Patří zde pesticidy (DDT, atrazin, endosulfan), bisfenol A, deriváty stilbenu, některé ftaláty, alkyfenoly (nonylfenol, oktylfenol) polycyklické aromatické uhlovodíky, polychlorované dibenzodioxiny, dibenzofurany, kadmium, nízkochlorované polychlorované bifenyly [49, 50, 51, 52]. Bisfenol A a ftaláty se uvolňují z obalů potravin. Alkyfenoly jsou biodegradními produkty neionogenních tenzidů alkylfenoethoxylátového typu, které jsou obsaženy v mnoha detergentech, nátěrových hmotách, pesticidech, kosmetických přípravcích atd. Dalším významným zdrojem xenoestrogenů jsou farmaceutické přípravky na bázi estrogenů. Především hormonální antikoncepce, jejichž účinnou látkou je především ethynylestradiol, mestranol nebo estradiolvaleran [49, 53].

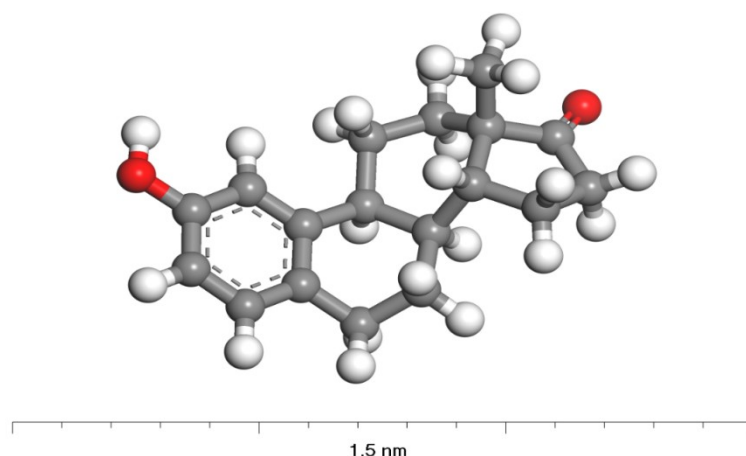
Látky estrogenního charakteru patří do skupiny endokrinních disruptorů (EDs). Jsou to látky antropogenního původu, které způsobují narušení procesu hormonální regulace obratlovců. Po kontaktu s organismem napodobují přirozené účinky endogenních hormonů, nebo narušují normální funkci hormonů v těle. Chronická expozice EDs může vést k poruchám reprodukce nebo se může podílet na rozvoji karcinogenních onemocnění [49].

2.3.2.1 Charakteristika estronu

Tabulka 6 Vlastnosti estronu [54, 55, 56, 57]

Strukturní vzorec	 <p>Obrázek 8 Strukturní vzorec estronu [55]</p>
CAS	53-16-7
Systematický název	3-hydroxy-13-methyl- 6,7,8,9,11,12,13,14,15,16-dekahydrocyklopenta [a]fenanthren- 17- on
Sumární vzorec	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$
Molekulová hmotnost	270,372 g/mol
Teplota tání	260,2 °C
Rozpustnost ve vodě (při 20 °C)	13 mg/l
pK_a	10,77
$\log K_{ow}$	3,43
Relativní estrogení potenciál	0,38 (0,14)

Jedná se o bílou krystalickou látku, bez zápachu, stabilní na vzduchu. Estron je slabě rozpustný v ethanolu, ethyletheru, benzenu, dobře rozpustný v acetonu a dioxanu. Bod varu dosahuje při 154 °C. Při zahřívání dochází k rozkladu a vzniká štiplavý kouř a výpary [54]. Teplota tání je 260,2 °C. Estron (E1) je produkován pohlavními žlázami nebo kůrou nadledvinek [57]. Strukturní vzorec je znázorněn na obrázku č. 8, v tabulce č. 6.



Obrázek 9 Molekula estronu (Autor Ing. Ondřej Dutko)

Na obrázku č. 9 je zobrazen model molekuly estronu. Bílé jsou atomy vodíku, šedé atomy uhlíku, červené atomy kyslíku. Model byl zpracován v programu Accelrys Materials Studio.

2.3.2.2 Charakteristika ethynylestradiolu

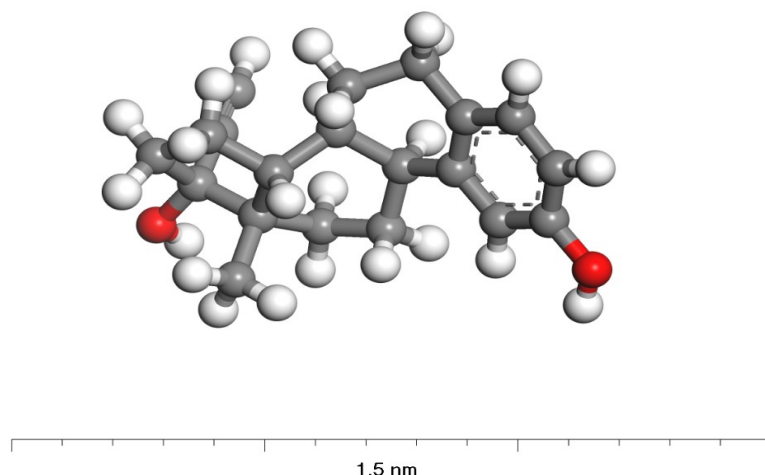
Tabulka 7 Vlastnosti ethynylestradiolu [56, 57, 58, 59]

Strukturní vzorec	<p>Obrázek 10 Strukturní vzorec ethynylestradiolu [58]</p>
CAS	57-63-6
Systematický název	(8R,9S,13S,14S,17R)-17-ethynyl-13-methyl 7,8,9,11,12,14,15,16-octahydro-6H-cyclopenta[a]phenanthrene- 3,17-diol
Sumární vzorec	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_2$

Pokračování tabulky č. 7

Molekulová hmotnost	296,40 g/mol
Teplota tání	142-146 °C
Rozpustnost ve vodě (při 20 °C)	4,8 mg/l
pK_a	10,46 - 10,7
logK_{ow}	4,15
Relativní estrogení potenciál	1,19 (0,58)

Jedná se o jemný bílý až nažloutlý krystalický prášek, bez zápachu, který je rozpustný v ethanolu, etheru, acetonu, dioxanu a slabě v chloroformu, rovněž je snadno rozpustný v 96 % lihu, v rostlinných olejích a v roztocích alkalických hydroxidů. Bod tání se pohybuje od 142 až 146 °C [59, 60]. Ethynylestradiol (EE2) je součástí antikoncepce. Jedná se o xenoestrogen, který se močí nebo stolicí dostává do prostředí [57]. Strukturní vzorec je znázorněn na obrázku č. 10, v tabulce č. 7.



Obrázek 11 Molekula ethynylestradiolu (Autor Ing. Ondřej Dutko)

Na obrázku č. 11 je zobrazen model molekuly estronu. Bílé jsou atomy vodíku, šedé atomy uhlíku, červené atomy kyslíku. Model byl zpracován v programu Accelrys Materials Studio.

2.3.2.3 Analytické stanovení estrogenních látek

Estrogenní látky lze stanovit pomocí GC, HPLC a metody založené na imunochemických technikách (imunokvantitativní rozbor). Imunochemická technika je technika s vysokou citlivostí, jednoduchým použitím, krátkým časem analýzy a vcelku ekonomicky nenáročná. Nevýhodou je absence prahu, při které může být vzorek považován za negativní [61, 62].

Estrogenní látky ve vodách se stanovují především pomocí GC a LC. Ve vzorcích OV a kalu jsou koncentrace estrogenů nízké, proto je potřeba použití velmi citlivé analytické metody. Úspěšně bývá použita analytická metoda a detekce za využití GC/MS, GC/MS² a LC/MS². Z těchto tří analytických stanovení se LC/MS² jeví jako nejlepší volba, jelikož je jedinou vhodnou metodou pro analýzu konjugovaných metabolitů steroidních estrogenů. Analýza vzorků z povrchové vody a sedimentů se nejčastěji provádí také na zařízeních GC/MS² a LC/MS² [61, 62].

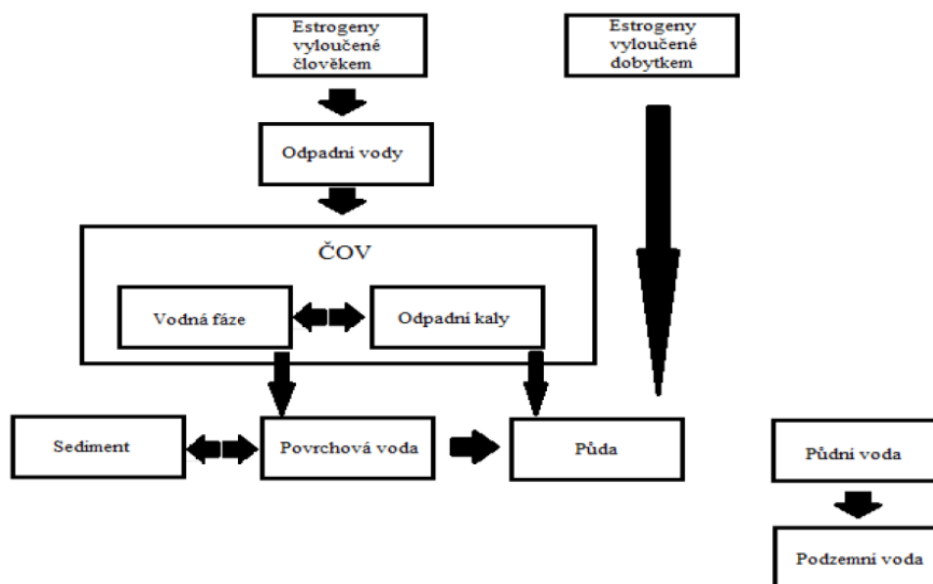
Aby se zlepšila stabilita sloučenin, citlivost a přesnost u GC/MS nebo GC/MS² analýz je třeba použít derivatizační činidlo [61, 62].

2.3.2.4 Cesty estrogenních látek do ŽP

Látky estrogenního charakteru se do vod dostávají hlavně lidskou močí. Moč žen obsahuje látky jako estriol, estradiol, estron, případně ethynylestradiol, pokud žena používá antikoncepci. Obecně vnitřní vylučování hormonů zdravou premenopauzní ženou je uváděno v rozsahu 10 až 100 μg estrogenů za den [62].

Městská ČOV obsahuje rezidua léků na bázi estrogenů [49, 63, 64]. Velká část estrogenů se z těla vylučuje v konjugovaných formách jako glukuronidy nebo sírany, které jsou biologicky podstatně méně aktivní než formy volné [49, 63]. Během transportu OV dochází k dekonjugaci, která dále pokračuje při kontaktu s aktivovaným kalem na ČOV [49, 50, 63]. Dekonjugaci zprostředkovávají zejména bakterie *Escherichia coli* [49, 63, 65]. Městské OV obsahují širokou škálu syntetických chemikálií s estrogenní aktivitou. Pocházejí z detergentů, hygienických prostředků, kosmetických prostředků, potravin a pesticidů [49, 64].

Dalším velkým zdrojem steroidních estrogenů jsou odpady z chovu hospodářských zvířat. Jejich fekálie obsahují látky jako 17α -estradiol, 17β -estradiol, estron a estriol, v závislosti na původu a to v konjugované nebo i ve volné formě [49, 66]. Zdrojem kontaminace můžou být také nádrže s užitkovou vodou na farmách nebo v blízkosti pastvin a různé havárie [49, 67]. Na obrázku č. 12 lze vidět možné cesty průniku estrogenních látek do ŽP.



Obrázek 12 Cesty průniku estrogenních látek do ŽP[68]

2.3.2.5 Estrogenní látky ve vodách

Estrogenní látky se ve velké míře adsorbují na sediment a půdní částice, i přesto jsou však dostatečně mobilní na to, aby kontaminovaly postupně podélně vodní tok [49, 66]. Koncentrace estrogenních látek v podélném profilu klesá po proudu s rostoucí vzdáleností od odtoku z ČOV [49, 69]. Je to dáno tím, že se vyčištěné OV promíchají a naředí s povrchovou vodou, sorpcí estrogenů na tuhé částice, a také pokračujícím rozkladem některých estrogenních látek. Rovněž se jejich koncentrace mění s časem, což může být způsobeno proměnlivými srážkami, s kolísáním kvality i průtoku vypouštěné vody z ČOV nebo teplotními změnami. Nejnižší estrogenita povrchových vod se projevuje většinou v letních měsících a v mokřadech [49, 69].

Pokud se povrchová voda upravuje na pitnou vodu, je třeba vzít v úvahu případné kontaminace těmito látkami. V pitné vodě mohou být přítomné estrogeny látky v nezanedbatelných koncentracích. Byly zaznamenány případy, kdy ve vodovodní síti byly naměřeny koncentrace 2,1 ng/l estradiolu a 0,5 ng/l ethynylestradiolu [49, 53].

V tabulce č. 8 lze vidět odhadované a naměřené koncentrace estronu a ethynylestradiolu ve vodách, v kalu a sedimentu. <LOD a <LOQ značí, že estrogeny byly stanoveny v koncentracích pod limity detekce nebo kvantifikace [61].

Tabulka 8 Odhadované a naměřené koncentrace estronu a ethynylestradiolu ve vodách, kalu a sedimentech [61]

		Odhadováno	Naměřeno
Estron	O.V. přitékající (ng/l)	12 - 102	44 - 490
	O.V. odtékající (ng/l)	0,6 - 51	<LOD - 82
	Odpadní kal (ng/g)	2,7 - 25	<LOQ - 37
	Povrchová voda (ng/l)	0.22 - 2	<LOD - 17
	Sediment (ng/kg)	0.71 - 16	<LOQ - 2
Ethynylestradiol	O.V. přitékající (ng/l)	1,1 - 5,1	<LOD - 120
	O.V. odtékající (ng/l)	0,06 - 2,6	<LOD - 62
	Odpadní kal (ng/g)	x	<LOQ - 17
	Povrchová voda (ng/l)	0,02 - 0,24	<LOD - 5,1
	Sediment (ng/kg)	0,51 - 9,8	<LOQ - 0,9

x - hodnoty nejsou k dispozici, LOD - mez detekce, LOQ - mez stanovitelnosti

V ČOV jsou různé druhy mikroorganismů schopny biodegradovat určité estrogeny látky. Například estradiol se v aktivačním procesu pomocí bakterie *Novosphingobium sp.* oxiduje na estron [49, 63, 66]. Biodegradace ethynylestradiolu závisí na nitrifikační kapacitě aktivovaného kalu [49, 70]. Rozšíření nitrifikačních bakterií v půdě i ve vodách naznačuje, že biodegradace ethynylestradiolu probíhá i po opuštění ČOV [49, 70]. Avšak v jiných studiích se hovoří o jeho biologické stabilitě v povrchových vodách [49, 53].

Ve splaškových OV se koncentrace estrogenů může pohybovat v rozmezí 1 ng/l až 80 ng/l [49, 64, 65]. Při odstraňování estrogeny během čistících procesů v ČOV byly vyvozeny tyto poznatky [49, 64]:

- Nejvyšší účinnost dosahují ČOV s aktivací.
- Biofiltry vykazují malou účinnost.
- Srážecími reakcemi nedochází k poklesu estrogeny.
- Účinnost odstranění lze zvýšit prodloužením doby zdržení v aktivační nádrži.
- Příznivý vliv na odstranění má zařazení anoxického stupně.

Účinnost odstranění estrogenních látek je na každé ČOV individuální. Záleží především na složení přitékající OV, typu čistírny, technologických parametrech, teplotě atd. V tabulce č. 9 je zaznamenán přehled koncentrací vybraných estrogenů v odtocích různých ČOV:

Tabulka 9 Přehled koncentrací vybraných estrogenů v odtocích z ČOV [49]

Látka	Koncentrace v odtocích ze sledovaných ČOV [ng/l]					
	V. Británie	Francie	Německo	Itálie	Švédsko	Kanada
Estron	1 - 80	4,3 - 7,2	<LOQ - 70	5 - 30	5,8	<LOQ - 48
Estradiol	1 - 50	4,5 - 7,2	<LOQ - 3	3 - 8	1,1	<LOQ - 64
Ethynylestradiol	<LOQ - 7	2,7 - 4,5	<LOQ - 15	x	4,5	<LOQ - 42

x - hodnoty nejsou k dispozici, LOQ - mez stanovitelnosti

Na celkové estrogenitě otoků z ČOV se podílí největší měrou estradiol, estron a ethynylestradiol [49, 65]. Oxidací estradiolu vzniká estron [49, 63]. Proto bývá koncentrace estronu několika násobně vyšší než estradiolu. Z toho důvodu bývá estron považován za nejzávažnější estrogenní disruptor pocházející z ČOV [49, 63]. I když bude účinnost ČOV pro odstranění estrogenů vyšší než 80% stále to znamená značné riziko pro povrchové vody, jelikož i nízké koncentrace estrogenních látek mohou vyvolávat negativní následky.

2.3.2.6 Ekotoxické účinky estrogenních látek

Samotné účinky environmentálních estrogenních látek, jak již bylo řečeno prostřednictvím účinků EDs, imitují v organismu hormony. Vážou se na estrogenní receptory a vyvolávají odezvu. Odezva může být stejná nebo jiná než vyvolají endogenní hormony a existuje několik různých mechanismů účinků [49, 50, 71]. Xenoestrogeny působí na receptory chemicky a aktivují je, nebo naopak inaktivují, jiné mohou narušit metabolismus hormonů [49, 50, 51]. Existují dva typy estrogenních receptorů a to α a β . Například 17β -estradiol a ethynylestradiol se váží na receptory α , xenoestrogeny a fytoestrogeny se zpravidla váží na receptor α i β [49, 71].

Estrogenní účinky (estrogenní potenciál) environmentálních estrogenů ve srovnání s přirozenými hormony bývá o několik řádů nižší, ale to bývá často kompenzováno vyšší koncentrací environmentálních estrogenů ve vodách. Problém je také v tom, že environmentální estrogeny se mohou vázat na receptory přednostně před přirozenými hormony v těle a v případě, že se vyskytuje v prostředí více xenoestrogenů mohou se jejich účinky násobit [49, 50].

Účinky na konkrétní organismy se projevují, například v tělech ryb při kontaktu s estrogenními látkami, kdy dochází k nepřiměřené zvýšené tvorbě vitellogeninu [49, 72, 73]. Nadměrná syntéza vitellogeninu znamená pro organismus metabolický stres, riziko poškození jater a ledvin nebo úbytek vápníku z kostí [49, 74]. Tvorba vitellogeninu je regulována právě estrogenem, který je indukován jak u samic, tak i samců. K indukci postačují i velmi nízké koncentrace ethynylestradiolu ve vodě, a to 0,1 ng/l [49, 53, 67].

V přírodě volně žijících populací vodních, ale i suchozemských organismů byl prokázán vliv kontaminace vody xenoestrogeny a přirozenými estrogeny na plodnost, sexuální diferenciaci a vývoj [49, 50, 71]. Příkladem může být extrémní výskyt vývojových poruch u aligátorů v jezeře Apopka na Floridě nebo téměř úplný úhyn určitého vývojového stádia pstruha v jezeře Ontario v Kanadě a další příklady úhynu a reprodukčních poruch ryb v jiných lokalitách [49, 50, 71]. Chronická expozice vodních organismů exogenními estrogeny může způsobovat vývojové a reprodukční poruchy již při koncentraci v ng/l.

Působení estrogenních látek a jejich vliv na člověka (vývojové poruchy) bývá často dáváno do souvislosti právě s výskytem těchto látek ve vodách. Pro člověka například znamenají potenciální riziko vzniku různých abnormalit v estrogenních cílových tkáních plodu [49, 50, 75]. Hovoří se také o poklesu produkce spermií u mužů a estrogenní látky jsou považovány za jednu z možných příčin problémů s neplodností [49, 50, 76]. Samotné znalosti o možných vlivech jednotlivých EDs na lidské zdraví jsou zatím velmi omezené. Určit pravou příčinu zdroje nežádoucích účinků v ŽP bývá často velmi komplikované.

Fytoestrogeny mají na lidské zdraví pozitivní účinek. Mají preventivní účinek proti rakovině, antioxidační efekt, pozitivní kardiovaskulární efekt, ochranné účinky před osteoporózou aj. [49, 50]. Při přiměřeném příjmu fytoestrogenů se není třeba obávat nepříznivého vlivu na estrogenní stimulaci, jelikož nedisponují tak velkou estrogenní aktivitou a jsou mnohem lépe rozpustnější než ostatní látky s estrogenními účinky. Rovněž se nekumulují v tkáních [49, 50].

2.4 Metody eliminace vybraných kontaminantů

Vybrané eliminační procesy jsou uvedeny v tabulce č. 10:

Tabulka 10 *Metody eliminace vybraných kontaminantů*

Eliminační procesy	Moderní eliminační procesy
Fotodegradace	Chemická oxidace
Sorpce (např. kal, sedimenty)	Ozonizace
Biodegradace	Membránové procesy
	Fytoremediace
	Adsorpce (např. aktivní uhlí)

2.5 Legislativa týkající se vybraných kontaminantů

Evropská unie se snaží zlepšovat a chránit kvalitu povrchových a podzemních vod. Avšak tato problematika je složitá a těžko uchopitelná vzhledem k tomu, že členské státy mají své vlastní politické, legislativní záměry.

Z plánů na ochranu vodních zdrojů v EU je chemický stav řešen členskými státy společně. Chemický stav se za posledních 30 let zlepšil, avšak situace s ohledem na prioritní látky, které jsou základem pro posuzování chemického stavu podle rámcové směrnice o vodě, nesplňuje očekávání (prioritních látek je celkem 33, např. nonylfenol, diuron, trichlormethan, benzen). Od 22. 12. 2018 se počet sledovaných prioritních látek zvýší na 45. Přibudou látky, např. dikofol, bifenox, terbutryn, viz. nařízení vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech příloha 6 [77].

Členské státy nedostatečně nebo nesprávně monitorují dané látky uvedené v předpisech. Splnění povinností sledování podle rámcové směrnice o vodě je zásadní pro zajištění řádného rozhodování. Náklady na monitoring jsou mnohem nižší než náklady plynoucí z přijetí nevhodných případných rozhodnutí. Přibližně v 40% vodních útvarů je chemický stav neznámý [78, 79, 80].

2.5.1 Legislativa EU

- Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2013/39/EU, o prioritních látkách a některých dalších znečišťujících látkách [81],
- Směrnice evropského parlamentu a rady 2000/60/ES, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky [82],
- Směrnice evropského parlamentu a rady 2008/105/ES, o normách environmentální kvality v oblastech vodní politiky [83],
- Směrnice evropského parlamentu a rady 2006/118/ES, o ochraně podzemních vod před znečišťováním a zhoršováním stavu [84],

Z těchto uvedených i jiných legislativních předpisů EU vyplývá, že látky, o kterých tato práce pojednává, nejsou prioritními sledovanými látkami ve vodách v Evropě.

2.5.2 Legislativa ČR

- Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) [85],

- Nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypuštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech [77],
- Nařízení vlády č. 57/2016 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních [86],
- Vyhláška č. 349/2016 Sb., o vymezení hydrogeologických rajonů a útvarů podzemních vod, způsobu hodnocení stavu podzemních vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu podzemních vod [87],
- Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly [88].

Z těchto uvedených i jiných legislativních předpisů vyplývá, že česká legislativa se nezabývá otázkou kontaminace, monitoringu, a jiné problematiky farmaceutických látek ve vodách. NSAIDs ani látky estrogenního charakteru, o kterých tato práce pojednává, nejsou v předpisech zahrnuty.

3 FERÁTY

Feráty jsou považovány za inovativní sanační materiál, který má potenciál k čištění vod. V současné době je snaha tento inovativní sanační materiál uplatnit v praxi. Tyto materiály jsou známy již několik desítek let, ale v posledních dvou dekadách narůstá snaha o jejich intenzivní uplatnění. Jedná se o oxosloučeniny železa ve vyšších oxidačních stavech a jsou to především železičitan Fe^{IV} , železičnan Fe^{V} a železany Fe^{VI} . Feráty ve vodném prostředí nejsou stabilní a rychle dochází k jejich redukci, tím je dána jejich schopnost oxidovat okolí. Výhodou těchto materiálů je, že nejsou toxické ani cizorodé pro ŽP. Produkty reakce jsou hydroxidy železa, Fe^{III} a Fe^{II} a jiné, v přírodě se vyskytující, látky [89, 90, 91].

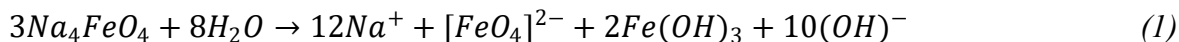
Železo nabízí širokou škálu oxidačních stavů ($\text{Fe}^0, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{IV}}, \text{Fe}^{\text{V}}$ a Fe^{VI}) a polymorfních forem, jako například Fe_2O_3 a $\text{FeO}(\text{OH})$, které našly rozmanité uplatnění v odvětvích v oblasti nanotechnologií, medicíny, biokatalýzy a energetického průmyslu nebo chemii ŽP [92].

Železo se přirozeně vyskytuje v ŽP ve formě železanů Fe^{II} a železitanů Fe^{III} , formy jako Fe^{IV} , Fe^{V} , Fe^{VI} či Fe^0 se v přírodě nevyskytují a musejí se vyrábět uměle. Šestimocné železo, jak již bylo řečeno, je výborným oxidačním činidlem a je vhodné pro dočišťování OV. Fe^{IV} , Fe^{V} a Fe^{VI} nemají podobu nanočástic, jak je tomu u nanočástic nulamocného železa [89, 90, 91].

Nulamocné železo Fe^0 , neboli Nanoscale zero-valent iron particles, NZVI je charakteristické nanorozměry a velkým specifickým povrchem. Pomocí elementárního železa NZVI lze účinně odstranit například chlorované uhlovodíky, dioxiny, PCB, DDT a těžké kovy (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se) z vod. Nulamocné železo má oproti ferátům velmi dobré redukční schopnosti a je vhodné pro sanaci důlních vod, při sanaci podzemních vod a začíná se využívat v terciálním dočišťování komunálních či průmyslových vod [93].

Nejprozkoumanější a nejznámější formou železičitanů (Fe^{IV}) jsou Na_2FeO_3 a Na_4FeO_4 . Jedná se o velmi nestálé a reaktivní sloučeniny. Je obtížné s těmito sloučeninami manipulovat, jelikož jsou velmi hydrofobické a rozkládají se i vzdušnou vlhkostí.

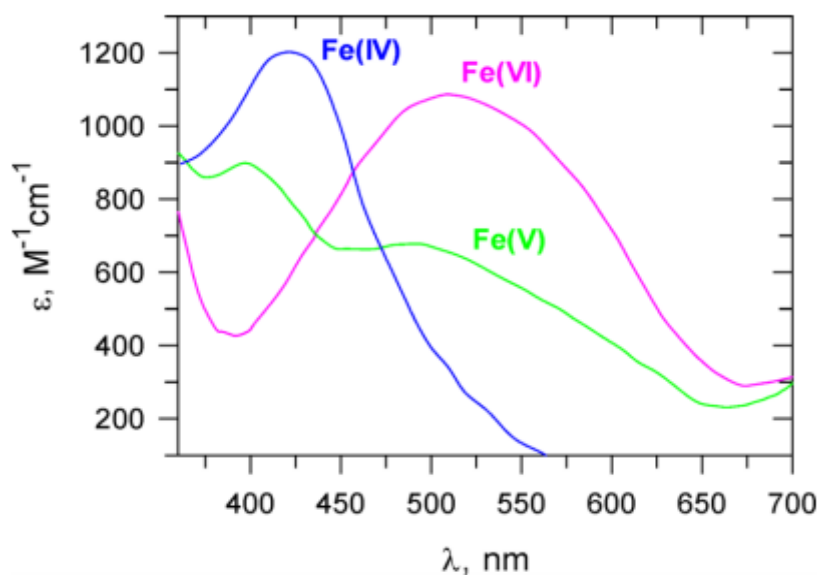
Na_4FeO_4 je v suchém stavu černý prášek ve vodě dobře rozpustný s charakteristickou fialovou barvou. Železičitany se rozkládají dle rovnice 1 na Fe^{6+} a Fe^{3+} [94]:



Železičnany jsou méně reaktivní než železičitany, ale jsou reaktivnější než železany. Z toho vyplývá, že reagují s polutanty ve vodě mnohem rychleji než železany [95].

Nejznámější a na vzduchu nejstabilnější formou ferátů je železan draselný (potassium ferrate K_2FeO_4). Jedná se o černo-fialovou sloučeninu, která je silným oxidačním činidlem v celém rozsahu pH a může být použita přímo ve vodném prostředí vzhledem k prokázané netoxicitě k ŽP a dobré rozpustnosti ve vodě. Je relativně stabilní a snadno se vyrábí. Jeho vysoká stabilita a nízká rozpustnost v nasyceném roztoku KOH pomáhá k jeho přípravě. K_2FeO_4 se používá k přípravě sloučenin kovů alkalických zemin a železa, jako jsou SrFeO_4 nebo BaFeO_4 . Železan draselný je nerozpustný v běžně používaných organických rozpouštědlech, ale může být suspendován v benzenu, etheru nebo chloroformu bez rychlého rozkladu. V alkoholech, které obsahují více než 20% vody se ferát rozkládá za tvorby aldehydů nebo ketonů [89, 91, 96, 97].

Na obrázku č. 13 je znázorněno porovnání spekter ferátů a rozdíl hodnot molárního absorpčního koeficientu ϵ [92].



Obrázek 13 UV-VIS spektra železičitanů, železičnanů a železanů. Porovnání molárního absorpčního koeficientu ϵ . (v roztoku NaOH $c=1\text{mol/dm}^3$) [92]

Různé studie prokázaly účinnost ferátů pro degradaci mnoha kontaminantů ŽP. Seznam těchto látek je znázorněn v tabulce č. 11.

Tabulka 11 Seznam látek/mikroorganismů, které jsou schopny feráty eliminovat [98]

Endokrinní disruptory	Bisfenol A, estron (E1), 17β -estradiol (E2), 17α -ethynylestradiol (EE2), 16α -hydroxyestron 4-nonylfenol, 4-tert-oktylfenol,
Léčiva	sulfamethoxazol, ibuprofen, diklofenak,
Oxidace (anorganických a organických kontaminujících látek)	1,-diaminopropan, ethan-1,2-diol, propan-1,2-diol, butan-1,2,4-triol, propan-1,3-diol, 2-merkaptobenzoová kyselina, 2-merkaptioethansulfonová kyselina, 3-amino propan-1,3-diol, 3-merkaptopropionová kyselina, acetaldehyd, aceton, alpha-hydroxy toluen, amoniak, anilin, benzensulfinat, chloral, kyanid, cystein, cystin, diethylamin, diethylsulfid, dimethylamin, dimethylglycin, dimethylsulfoxid, ethyl alkohol, ethyl ether, ethylen glykol, ferrokyanid, formaldehyd, glycerol, glycin, glykolaldehyd, glykolová kyselina, glyoxal, glyoxylová kyselina, hydrazin, sulfan, iminodioctová kyselina, isopropylalkohol, methionin, methylalkohol, methylamin, methylhydrazin, neopentylalkohol, nitrilooctová kyselina, dusičnany, nitrosaminy, methanol, N- methyliminodioctová kyselina, šťavelová kyselina, fenol, p-aminobenzoová kyselina, p-hydrochinon, p-Nnitroanilín, p-toluidin, sarcosin, thioacetamid thiodiethanol, thiosulfat, thiomočovina, thioxan, trimethylaldehyd,
Desinfekce	aerobní nositelé spr, <i>B. cereus</i> , <i>Brine Shrimp (Artemia salina)</i> , <i>Bryopsis sp.</i> , <i>Caulerpa taxifolia</i> , <i>Dasya baillouviana</i> , <i>Enteromorpha intestinalis</i> , <i>Escherichia coli (E. coli)</i> , <i>F-specific RNA-coliphage QB</i> , <i>f2 Coliphage</i> , <i>Hermit Crab</i> , <i>Mangrove gribbles</i> , <i>Portunid Crab</i> , <i>S. aureus</i> , <i>S. bovis</i> , <i>S. globigii</i> , <i>Sea Urchin Eggs</i> , <i>S. facalis</i> , <i>S. flexneri</i> , <i>Sphaerotilus</i> , <i>S. typhimurium</i> , <i>Styela plicata</i> , <i>Suplfite-reducing clostridia</i> , <i>Thermotolerant coliforms</i> , <i>Total coliform</i> .

Pokračování tabulky č. 11

Oxidace a koagulace	1,1,2,2-tetrachlorethan, 1,1,2-trichloroethan, 1,1-dichlorethan, 1,2-dichlorbenzen, 1,2-dichlorethylen, 1,2,3-trichlorbenzen, 2-chlorofenol, 2-nitrofenol, 2,4,6-trichlorfenol, 2,4-dichlorfenol, acenaften, anthracen, bromdichlormethan, CHSK, chlorbenzen, dichlormethan, diethylftalat, dimethylftalat, ethylbenzen, hexachlorbenzen, nitrobenzen, naftalen,
Pesticidy	2,4-dichlorfenoxyoctová kyselina (2,4-D), trichlorfenoxyoctová kyselina (2,4,5-T), 0,0-diethyl 0-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)-fosforothiot (Dursban), ethynyl di-bromid nebo dibromethan (EDB), Rotenon, isooktyl ester (Silvex),
Kationty kovů odstraněné Potassium ferrate v roztoku	$\text{Al}^{(\text{III})}$, $\text{As}^{(\text{III})}$, $\text{Ba}^{(\text{II})}$, $\text{Cd}^{(\text{III})}$, $\text{Cd}^{(\text{II})}$, $\text{Ca}^{(\text{II})}$, $\text{Ce}^{(\text{III})}$, $\text{Co}^{(\text{II})}$, $\text{Cu}^{(\text{II})}$, $\text{Pb}^{(\text{II})}$, $\text{Mg}^{(\text{II})}$, $\text{Hg}^{(\text{II})}$, $\text{K}^{(\text{I})}$, $\text{Ag}^{(\text{I})}$, $\text{Ag}^{(\text{II})}$, $\text{Tl}^{(\text{III})}$, $\text{Sn}^{(\text{II})}$,
Anionty odstraněné žlezanem draselným v roztoku	arseničnany, arsenitany, chromany, molybdenany, fosforečnany, seleničitany, křemičitany, sírany, siřičitany.

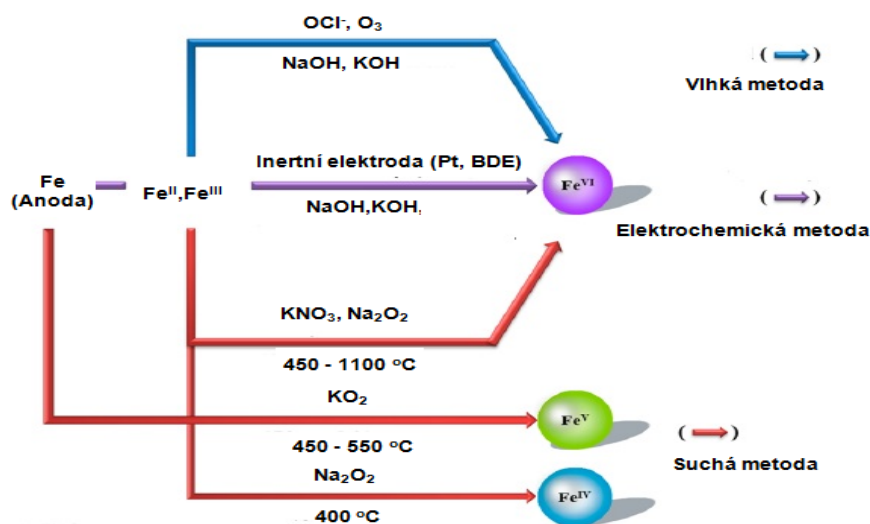
3.1 Historie

Již v roce 1702 německý chemik a lékař G. E. Stahl hovořil o nestabilní purpurové látce rozpustné ve vodě, která vznikla v důsledku výbuchu směsi dusičnanu draselného (ledku) a železných pilin. Když Eckerbrger a Becquerel v roce 1834 zahřívali různé železné rudy, také vypožadovali vznik podobné látky. Avšak první, kdo syntetizoval železan draselný (K_2FeO_4) byl E. Fremy (1841) v polovině 19. století. Poté roku 1897 L. Moeser popsal podrobný přehled o železanech a jejich chemii. Popsal tři typy příprav železanu draselného: suchou cestou, elektrochemickou a mokrou cestou [89, 97].

3.2 Výroba

Sloučeniny železa ve vyšších oxidačních stavech se připravují třemi metodami. Suchou oxidací (termální), elektrochemicky a vlhkou oxidací, viz obrázek č. 14. Vlhká metoda a elektrochemická metoda slouží k výrobě železanu. Suchou metodou lze získat všechny oxidační stavy železa[92].

Při výrobě vlhkou nebo elektrochemickou metodou jsou roztoky silně zalkalizované NaOH nebo KOH. Elektrochemická metoda využívá nejčastěji borem dopované diamantové filmové elektrody (BDE) a platinové (Pt) [92].



Obrázek 14 Dostupné metody pro výrobu ferátů [92]

3.2.1 Suchá oxidace železa za vysokých teplot

Feráty byly vyráběny zahříváním železných pilin s dusičnanem draselným nebo zahříváním směsi z oxidu železa, hydroxidů a dusičnanů v plameni. Nyní se železany vyrábějí za různých teplot ze směsi Fe_2O_3 , XOH , X_2O_2 a O_2 , kde X je Na^+ nebo K^+ . Proces probíhá v suchém „glove boxu“, který obsahuje sušidlo P_2O_5 . Pro výrobu se používá velmi čistý Fe_2O_3 (99,9%). Výtěžnost závisí na molárním poměru výchozích látek a teplotě [99, 100].

Oxid železitý je v procesu nejprve zbaven vody v proudu kyslíku o teplotě cca $150 - 200^\circ\text{C}$. Poté se smíchá suchý oxid železitý s peroxidem alkalického kovu a umístí se do tavného stříbrného kelímku. Aby bylo dosaženo nejvyšší výtěžnosti je používán molární poměr Na a Fe 4:1 při teplotě 370°C po dobu cca 12 hodin [99, 100].

Například v Tureckých ocelárnách jsou z galvanických zbytků, které obsahují FeSO_4 , vyráběny železany. Postup je takový, že se zbytky smíchají s oxidem železitým v muflové peci při 800°C , následně se daná směs zchladí a přidá se pevný Na_2O_2 . Poté se opět směs pozvolna zahřívá po dobu pár minut a znovu se ochladí. Průběh reakce je znázorněn rovnicí 2 [91, 100, 101]:

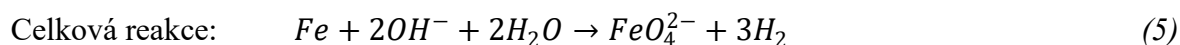
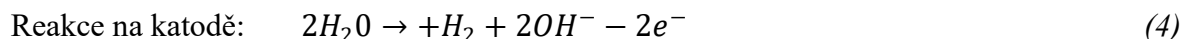
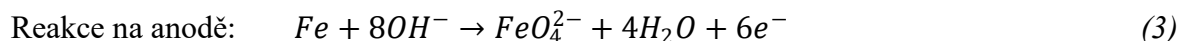


Železan draselný je připravován reakcí se superoxidem draselným a oxidy železa za zvýšené teploty okolo 200 °C po dobu cca 10 hodin [91, 100, 102].

3.2.2 Elektrochemická metoda

Jedná se o jednoduchou, účinnou, bezpečnou a relativně levnou metodu přípravy ferátů. Feráty mohou být připravovány pomocí rozpuštěné železné anody (z nerez oceli nebo litinová) v silně alkalickém roztoku. Proces využívá železnou anodu z elektrolytického článku, který obsahuje velmi silně zásadité médium. Tím je do systému dodáván proud potřebný k přeměně železa na oxidační stav VI [100].

Princip přípravy železanů elektrochemickou metodou shrnují reakce v rovnici 3 až 6:



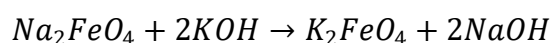
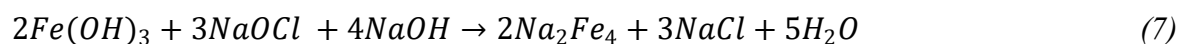
K přípravě je nutná přítomnost Fe^{III} i Fe^{VI} iontů a účinnost syntézy závisí na odporu oxo-hydroxidové vrstvy, která se tvoří na povrchu katody. Výťažnost metody ovlivňuje proudová hustota, složení anody, typ a koncentrace elektrolytu a teplota roztoku. Z těchto důvodů byla metoda vylepšena vodivými diamantovými katodami a ultrazvukem. Vstupní surovinou je goethit (oxo-hydroxid železitý $\text{FeO}(\text{OH})$). Elektrolýza goethitu přináší vyšší koncentraci železanů [100, 101].

3.2.3 Vlhká oxidace Fe^{III} oxidačními činidly

Při této metodě se využívají většinou oxidační činidla na bázi chlornanů s poměrně vysokou koncentrací až 12%. Oxidují se železité soli nejčastěji hydroxidů či síranů [100].

Pevný hydroxid draselný o větším množství se přidává do reakční směsi a tím se získává pevný produkt železanu draselného. Pokud se přidá do reakční směsi málo pevného hydroxidu, dochází k tvorbě nestabilních, rozkládajících se ferátů v roztoku.

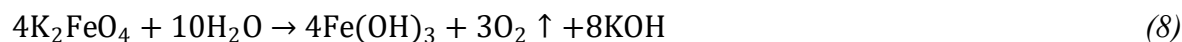
Rozklad je velmi citlivý na přítomnost nečistot a teplotu. Často je produkt znečištěn KCl a KClO_3 , a aby bylo dosaženo co nejvyšší výtěžnosti ferátů, provádí se opětovné promývání organickým rozpouštědlem, například suchým methanolem. Výtěžnost bez promývání se může pohybovat pouze kolem 10 až 15%, proto se provádí kroky jako promývání organickými rozpouštědly nebo rekrystalizace. Příklad vlhké oxidace je znázorněn rovnicí 7 [100, 102]:



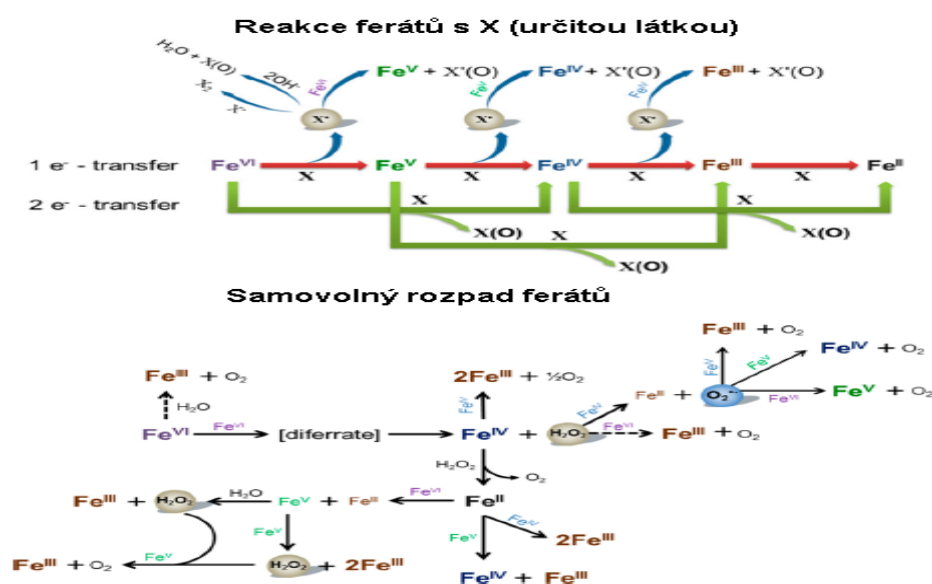
3.3 Princip eliminace

Proces, při kterém probíhá odstraňování kontaminantů pomocí vícemocných forem železa, se nazývá redoxní reakce. Dochází k redukci železanového iontu na ionty Fe^{III} , Fe^{II} nebo hydroxid železitý, při tomto procesu dochází k simultánní koagulaci [89].

Po přidání železanu draselného do vody se ionty Fe^{VI} exotermicky redukují na Fe^{III} podle rovnice 8. Ve výsledku se roztok silně zalkalizuje na pH cca 9-10 [91].

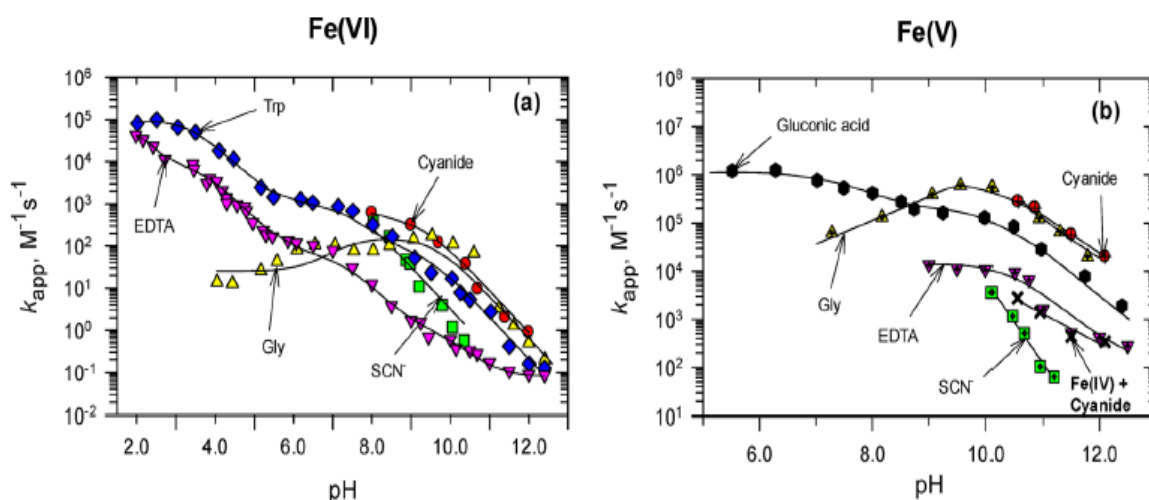


Reakce ferátů s určitou látkou a samovolný rozpad ve vodě jsou znázorněny na obrázku č. 15 [92].



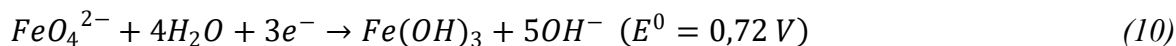
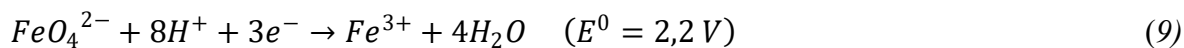
Obrázek 15 Možné reakční stupně při oxidaci X (určité látky) s feráty [92]

Reakce se železany je často velmi citlivá na hodnotu pH roztoku, proto je vhodné ji vždy vhodně optimalizovat. V praxi jsou feráty nejstabilnější při hodnotách v rozmezí 9,2 – 10 pH, po dalším zvyšování pH stabilita klesá. Feráty vykazují největší oxidační schopnost v kyselém prostředí, ale vykazují při něm velmi nízkou stabilitu. V silně znečištěných reálných vodách dochází k rychlé degradaci s velmi nízkou úrovní eliminace environmentálních polutantů. Tento fakt potvrzuje obrázek č. 15, kde jsou uvedeny příklady reaktivity určitých polutantů při různém pH, konkrétně kyanidu, ethynylendiamintetraacetátu (EDTA), glycinu (Gly), tryptofanu (Trp) a thiokyanatanu (SCN^-) [92].



Obrázek 16 Vliv pH na reaktivitu ferátů s různými látkami [92]

Efektivita ferátů v praxi závisí na složení a vlastnostech vodného prostředí, do kterého jsou aplikovány. V kyselém prostředí mají feráty ($\text{pH} < 2$) vyšší redoxní potenciál než ozon. Podle rovnic 9 [90, 96]:



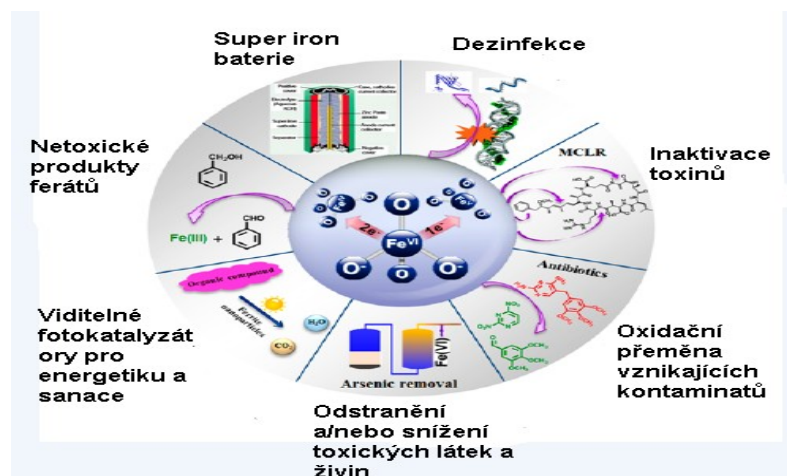
Z těchto rovnic vyplývá, že oxidační účinnost ferátů může být podpořena změnou pH nebo přidáním dalších oxidačních činidel, jako například peroxidu vodíku. V tabulce č. 12 lze vypočítat hodnoty standardního potenciálu určitých oxidačních činidel ve srovnání se samotnými feráty.

Tabulka 12 Srovnání standardních potenciálů oxidačních činidel [103]

Oxidační činidlo	Standardní redoxní potenciál E^0 [V]
Feráty (kyselé prostředí)	2,2
Feráty (alkalické prostředí)	0,72
Ozon	2,1
Peroxid vodíku	1,76
Hydroxylový radikál	2,8
Perhydroxylový radikál	1,7
Persíran	2
Síranový radikál	2,5
Peroxosíran	1,8
Ozon + peroxid vodíku	2,8
Manganistan	1,7
Chlor	1,36
Kyselina chlorná	0,84
Chlornan	1,48
Chloritan	0,95
Chloristan	1,39

3.4 Možnosti uplatnění

Redukce $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ na relativně netoxické vedlejší produkty předurčuje feráty z hlediska ŽP jako ekologické oxidační činidlo, které má mnoho možných aplikací. Železany a železičnany lze označit za mnohostranně účinné chemické sloučeniny. Feráty mohou být využity k čištění povrchových, podzemních, pitných a odpadních vod, k jejich dezinfekci a v různých průmyslových odvětvích, například v elektronice při výrobě baterií, viz obrázek č. 17 [91, 92].



Obrázek 17 Možné využití ferátů. [92]

3.4.1 Čištění odpadních vod

OV obsahují širokou škálu kontaminujících látek a feráty jsou schopny odstraňovat některé z nich. Fe je na rozdíl od Cr a Mn považováno za netoxický prvek. Lze říct, že Fe může být použito pro víceúčelové čištění OV, pro dezinfekci, oxidaci a koagulaci [91]. Právě tyto schopnosti jsou důležitou součástí procesu čištění OV [100].

Nejznámější a nejpoužívanější koagulanty jsou například FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Koagulace je proces, při kterém se malé částice spojují do velkých agregátů, které poté mohou do sebe adsorbovat rozpuštěné organické kontaminanty. Tyto vzniklé agregáty je možné následně jednoduše odstranit pomocí filtrace či sedimentace. Oxidace v OV eliminuje anorganické a organické látky nebo je přeměňuje na jednodušší formy. Dezinfekce ničí viry, bakterie a jiné mikroorganismy a hygienizuje tak vodu před možnými nežádoucími účinky způsobenými právě těmito mikroorganismy [100]. Více je vysvětleno v kapitole Dezinfekce vod.

Při čištění OV pomocí K_2FeO_4 bylo eliminováno o cca 50% více zákalu ze znečištěného roztoku. Bylo dosaženo větší chemické spotřeby kyslíku (CHSK) o cca 30%. Použití dávky 10 mg/l železanů do komunálního odtoku z ČOV vedlo k poklesu koncentrace biologické spotřeby kyslíku (BSK_5) o 95% a celkového organického uhlíku (TOC) o 35% [89]. Zároveň byla potlačena aktivita více bakterií ve srovnání s nejčastěji používanými koagulanty $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, při stejných nebo nižších

dávkách. Rovněž při použití K_2FeO_4 se zmenšuje objem kalu, což ve výsledku usnadňuje čištění OV [100, 104, 105, 106].

3.4.2 Dezinfekce vod

Pomocí dezinfekce jsou z vod odstraňovány nežádoucí viry, bakterie a mikroorganismy, jedná se o zdravotní zabezpečení vody. Běžně používané způsoby dezinfekce jsou uvedeny v tabulce č. 13:

Tabulka 13 *Dezinfekční činidla/metody [107]*

Dezinfekční činidlo/metoda
Plynný chlor - Cl_2
Chlornan sodný - NaClO
Chlornan vápenatý - $\text{Ca}(\text{ClO})_2$
Ozon – O_3
Manganistan draselný - KMnO_4
Peroxid vodíku - H_2O_2
Oxid chloričitý - ClO_2
UV záření
Biologická filtrace
Membránová filtrace

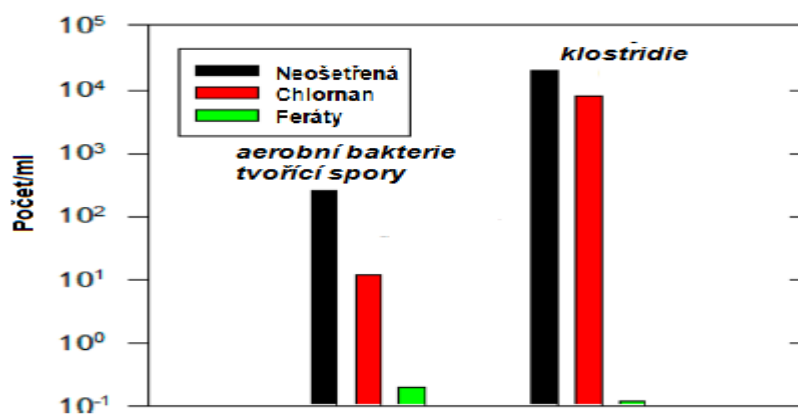
Sloučeniny chloru jsou nejběžnějšími a nejlevnějšími dezinfekčními sloučeninami. Nejčastěji používaný chlornan sodný (NaClO) obsahuje 5 -20 % volného chloru. Je korozivní, toxický, tvoří karcinogenní vedlejší produkty, dávkování závisí na pH a účinnost závisí na složení vod. V porovnání s čistým chlorem je méně toxický, stabilnější, není náročný na ovládání a provozní náklady jsou nízké. Mechanismus dezinfekce chlornanem sodným je popsán v rovnici 11 [108].



Uvažuje se o jiných méně toxických možnostech dezinfekce, vzhledem k tomu, že sloučeniny chloru i jiná používaná desinfekční činidla mohou mít negativní vliv na zdraví člověka. Vhodným se jeví například použití UV záření, membránové filtrace, biologické filtrace a právě železa ve vyšších oxidačních stavech [100].

Řada studií prokázala účinnost $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ při použití pro inaktivaci virů a bakterií. Upravené vody z různých zdrojů po interakci s $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ dosahovaly více než 99,9% eliminace všech koliformních bakterií. Ukázalo se, že $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ jsou vysoce efektivní v eliminaci širokého spektra bakteriálních kmenů (např. *Bacillus cereus*, *Streptococcus bovis*, *Staphylococcus aureus*, *Shigella flexneri*, *Streptococci faecalis*, a *Salmonella typhimurium* více v tabulce č. 11), virů ale také v degradaci toxinů vyprodukovaných mikroorganismy např. sinicemi [92].

Výhodou dezinfekce pomocí ferátů je jejich nezávadnost. Jejich současnou nevýhodou je, že se nemohou rovnat s náklady na využití běžných desinfekčních prostředků. Dle studií v kapitole Praktické aplikace se účinnost dezinfekce pomocí železa pohybuje okolo 63%. Oproti sloučeninám chloru mají feráty výhodu v tom, že jsou méně ovlivněné hodnotou pH roztoku. Relativní dávka a doba, za kterou je účinná dezinfekce roztoku je nižší, než je tomu u sloučenin chloru. Feráty rovněž dokáží eliminovat aerobní bakterie tvořící spory a klostridie, viz obrázek č. 17. Sloučeniny chloru tyto mikroorganismy eliminovat nedokáží [91, 92, 101].



Obrázek 18 Dezinfekce říční vody (železan draselný 2 mg/l, chlornan 3,5 mg/l) [92]

V porovnání s ozonem je účinnost ferátů, konkrétně železanu draselného, méně účinná při eliminaci bakteriálního kmene *Bacillus subtilis*. Odůvodnění nižší účinnosti železanu draselného bylo vysvětleno jeho relativně velkými molekulami a hydrofilitou.

Předpokládá se, že železany by mohly být zachyceny v membránách spor složených z peptidoglykanů a peptidů, a to vede k potlačení jejich aktivit. Rovněž vzniká $\text{Fe}^{\text{(III)}}$, který má koagulační schopnosti a pravděpodobně adsorbuje spory k sobě a tím zabraňuje přístupu dalších molekul železanu nutných pro dezinfekci [109].

3.5 Praktické aplikace

3.5.1 Pilotní aplikace ferátů (Fe^{VI} a Fe^{V}) v kombinaci s peroxidem vodíku za účelem efektivní a rychlé ex-situ sanace podzemních vod

Při této studii byly vybrány dvě lokality A a B. Lokalita A byla vybrána pro aplikaci in-situ. Jednalo se o areál zaměřený na kovovýrobu, kde hlavní kontaminaci podzemních vod představovaly chlorované etheny (CIE). Horninové prostředí saturované zóny měly charakter slabě písčitých jílu a podzemní voda zde byla velmi ovlivněna řekou protékající v areálu. Míra kontaminace CIE byla stanovena na 60 - 80 mg/l. Lokalita B byla vybrána pro aplikaci ex-situ. Daný areál byl v oblasti se zaměřením na chemickou výrobu, kde hlavní kontaminaci podzemních vod tvořila široká škála organických kontaminantů, z nichž nejvýznamnější byla skupina aromatických uhlovodíků, jako je benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny a chlorovaných aromatických uhlovodíků, jako je chlorbenzen, o-dichlorbenzen, m-dichlorbenzen, p-dichlorbenzen. Horninové prostředí saturované zóny bylo tvořeno slabě jílovitými písčky [103]. Koncentrace daných látek jsou znázorněné v tabulce č. 14.

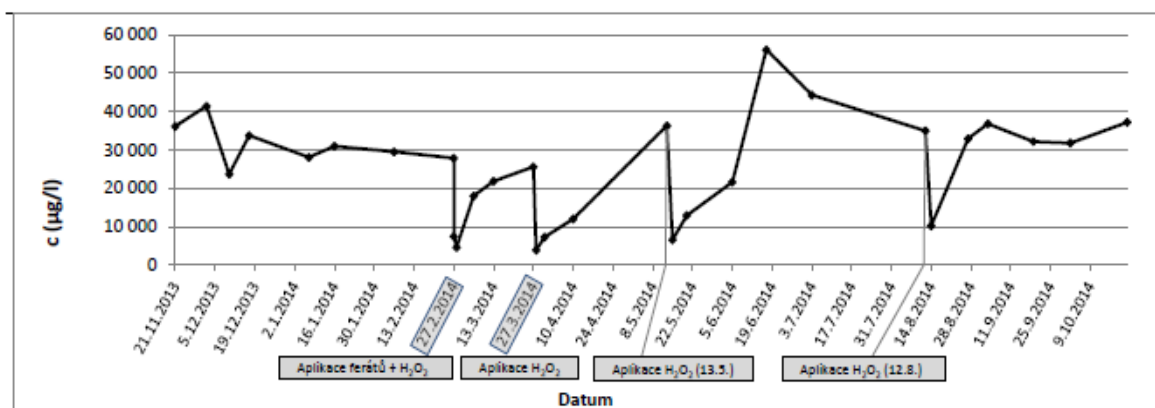
Tabulka 14 Koncentrace sledovaných kontaminantů během ex-situ sanace před zahájením testu [103]

	c [$\mu\text{g/l}$]		c [$\mu\text{g/l}$]
benzen	340	chlorbenzen	2900
toluen	363000	naftalen	3600
xylén	480	fenol	3
1,2,3-trichlorbenzen	62	kresoly	50
o-dichlorbenzen	19000	dichlorfenoly	9

Pokračování tabulky č. 14

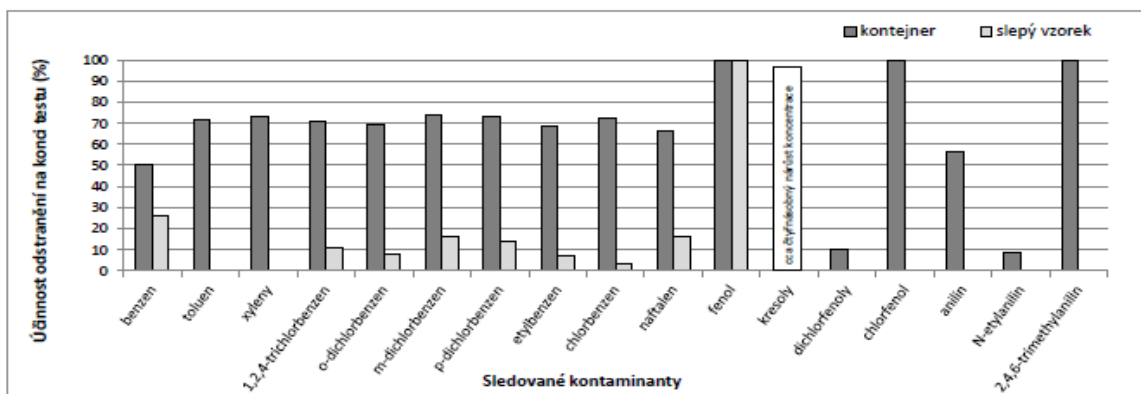
m-dichlorbenzen	3700	chlorfenol	12
p-dichlorbenzen	4900	anilin	730
ethylbenzen	140	2,4,6-trimethylanilin	130

V lokalitě A proběhla aplikace in-situ 27. 2. 2014. Byl připraven aplikační roztok 1,75 kg ferátů NANO FERT-OX rozpuštěných v 750 l vody, který se následně infiltroval do vybraného vrtu. Po dvou hodinách bylo upraveno pH ve vrtu pomocí 50% H_2SO_4 na hodnotu cca 3 a následovala infiltrace 15 l roztoku technického peroxidu vodíku o hmotnostní koncentraci 35%. Poté se pouze dávkoval samotný peroxid vodíku v termínech 27.3., 13.5. a 12.8. téhož roku [103]. Výsledky testu lze pozorovat na obrázku č. 19.



Obrázek 19 Vývoj celkové kontaminace CIE v aplikačním vrtu [103]

V lokalitě B byla provedena aplikace ex-situ 9.7 2014 jako kontejnerový test. Z vrtu bylo vyčerpáno 900 l podzemní vody do IBC kontejneru a do něj bylo aplikováno 350 g NANO FERT-OX ($\approx 0,4$ g/l). Obsah se intenzivně promíchával 15 min. Po cca 30 minutách od aplikace ferátu, kdy došlo k viditelnému zreagování veškerých ferátů, byla aplikována první dávka technického peroxidu vodíku ($4,5$ l ≈ 5 ml/l). Po cca 5 hodinách byla aplikována znovu stejná dávka peroxidu. Test byl ukončen po 19 hodinách, celkový čas trval 24 hodin[103]. Výsledky testu lze pozorovat na obrázku č. 20.



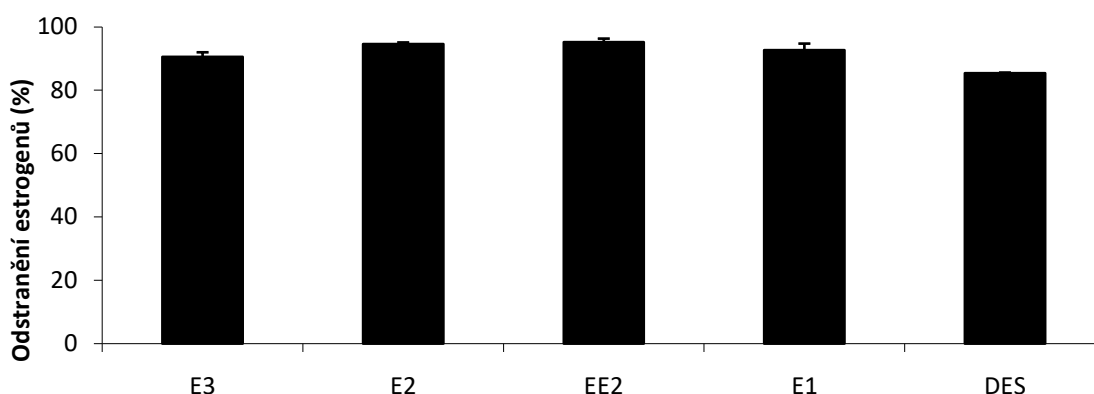
Obrázek 20 Účinnost odstranění sledovaných kontaminantů v porovnání se slepým vzorkem na konci provedeného kontejnerového testu [103]

Výsledek ukázal, že feráty při dekontaminaci silně znečištěných podzemních vod nepřinášejí takové výsledky, jak se očekávalo a je třeba přehodnotit aplikaci [103].

3.5.2 Dočištění a hygienizace komunálního odtoku z ČOV pomocí směsi železanů/železičnanů a nanočástic nulamocného železa

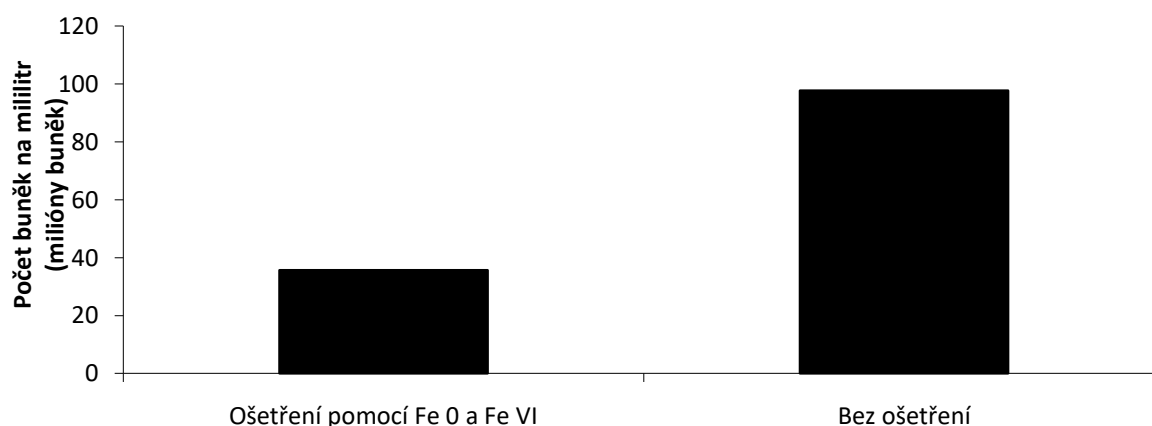
Další studie se zabývala aplikací kombinace NZVI a železanů v OV za cílem odstranění estrogenních látek (E1-estron, E2-estradiol, EE2-ethynylestradiol, E3-estriol, DES-diethylstilbestrol) a fosforu. Rovněž byla sledována hygienizace použitých vzorků. Byl stanoven ideální poměr dávky NZVI 20 mg/l a dávky ferátů 25 mg/l za účelem nejvyšší efektivity [89].

Výsledkem byla degradace všech vybraných estrogenních látek v rozmezí 85 až 94%, viz obrázek č. 21. Přestože bylo dosaženo vysoké účinnosti degradace, lze z výsledků usuzovat, že účinnost je dána strukturou molekuly estrogenu. Při odstranění estrogenů bylo účinné hlavně železo ve vysokých oxidačních stavech [89].



Obrázek 21 Odstranění estrogenů [89]

Účinnost odstranění celkového fosforu byla 94,5% a počet bakterií, virů při desinfekci poklesl o 63 milionů buněk, viz obrázek č. 22. Mechanismus účinků na bakterie je stále předmětem výzkumu, ale předpokládá se, že nanoželezo působí jako flokulant, který obalí bakterie a ty následně klesnou ke dnu. Železo ve vysokých oxidačních stavech narušuje buněčnou stěnu a bakterie usmrtí. Hygienizace a její účinnost byla značně ovlivněna množstvím organických látek, mikroorganismů a nerozpuštěných látek ve vodě. Čím bylo těchto látek ve vodě více, tím více se účinnost železa snižovala. Rovněž byly provedeny ekotoxikologické biotesty, které vyloučily toxický účinek obou forem železa na vodní organismy a nepotvrdily vznik toxických produktů reakcí železa s kontaminantem [89].



Obrázek 22 Hygienizace pomocí ferátů a NZVI [89]

Náklady na výrobu takto čištěné odpadní vody byly spočtené v případě nulamocného železa na cca 9 Kč/m³ a v případě železa ve vyšších oxidačních stavech na cca 31 Kč/m³ [89].

3.6 Výhody a nevýhody

Feráty jsou perspektivní materiál, který nabízí velmi pozitivní vlastnosti pro čištění vod. Avšak mají i mnoho negativních faktorů, které brání jejich většímu praktickému využití. Výhody a nevýhody jsou znázorněné v tabulce č 15 [89, 90, 91, 96, 97, 98, 100, 110, 111].

Tabulka 15 *Výhody a nevýhody ferátů*

Výhody	Nevýhody
Degradace mikropolutantů, dezinfekce a koagulace v jednom stupni	Jsou velmi reaktivní/nestabilní
	Vyšší cena
	Výroba zatím pouze v malých objemech
	Nehomogenní materiál
Velmi silné oxidační činidlo	Účinnost ferátů v praxi závisí na složení a vlastnostech vodního prostředí
Šetrné k ŽP	Stále v procesu výzkumu
Krátká reakční doba	Vcelku velká závislost na určitém pH (kyselém pH vykazuje nejvyšší oxidační schopnost, u zásaditého pH je zaručena největší stabilita)
Potenciál do budoucna	Často je třeba feráty kombinovat s jinými činidly pro lepší účinnost

PRAKTICKÁ ČÁST

4 OPTIMALIZACE APLIKAČNÍCH PODMÍNEK PRO POUŽITÍ FERÁTŮ NA MODELOVÝCH VZORCÍCH VOD

Praktická část této diplomové práce je zaměřena na ověření oxidačních schopností ferátů (železanu draselného) pro eliminaci ibuprofenu, diklofenaku, estronu a ethynylestradiolu s optimalizací aplikačních podmínek. Základním materiálem použitým v diplomové práci byl:

- Železan draselný (ENVIFER 30 g, potassium ferrate (VI) - NANO IRON s.r.o.), viz obrázek č. 23.

Specifikace železanu draselného dle průvodního listu pro železany a železičnany připravené v rámci projektu Centra kompetence TE01020218:

Název šarže: **LAC 019**, výrobce firma LAC, s.r.o.

Připraveno: 2014

Vypracoval: Mgr. Michal Kolář, Ph.D. (m.kolar@upol.cz), Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Datum zpracování: 29. ledna 2015

Hmotnost atomů $\text{Fe}^{\text{(VI)}}$ v 1 g železanu/železičnanu:*

0,091 g

**po rozpuštění ve vodě; doporučená navážka 0,5 g/l*

Charakterizace použitého materiálu

Základní metodou pro charakterizaci použitého materiálu (obrázek 23) je Mössbauerova spektroskopie, která poskytuje molární podíl jednotlivých oxidačních stavů atomů železa. Charakterizace materiálu byla provedena dodavatelem. Spektra byla měřena v atmosféře suchého dusíku za laboratorní teploty po dobu 24 hodin. Atomová absorpční spektroskopie (AAS) a plamenová fotometrie poskytly elementární analýzu materiálu. Vzorek byl rozpuštěn v HCl a měřen v kapalném stavu na AAS (probíhalo stanovení Fe) nebo plamenovém fotometru (probíhalo stanovení K). Hmotnostní podíl jednotlivých aktivních složek (atomů železa) byl vypočten z podílu železa získaného elementární analýzou (z AAS) a molárního podílu jednotlivých oxidačních stavů, získaného pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Zkouška pH byla provedena pomocí pH-metru Hannah 2211

se skleněnou elektrodou. UV-VIS spektra byla naměřena v křemenných kyvetách s využitím UV-VIS spektrofotometru Specord S600.

Složení a vlastnosti použitého materiálu dle výrobce je uvedeno v tabulkách č. 16 až 20.

Tabulka 16 Podíl oxidačních stavů Fe - Mössbauerova spektroskopie

Oxidační stav	Molární podíl v celkovém Fe
$\text{Fe}^{\text{(III)}}$	$49 \pm 3\%$
$\text{Fe}^{\text{(IV)}}$	$< 3\%$
$\text{Fe}^{\text{(V)}}$	$45 \pm 3\%$
$\text{Fe}^{\text{(VI)}}$	$6 \pm 3\%$

Tabulka 17 Elementární analýza - AAS/plamená fotometrie

Prvek	Hmotnost koncentrace [%]
K	21
Fe	26,1

Tabulka 18 Podíl aktivních složek

	Hmotnostní podíl
$\text{Fe}^{\text{(III)}}$	$12,9 \pm 3\%$
$\text{Fe}^{\text{(VI)}}$	-
$\text{Fe}^{\text{(V)}}$	$11,7 \pm 3\%$
$\text{Fe}^{\text{(VI)}}$	$1,6 \pm 3\%$
$\text{KFe}^{\text{(III)}}\text{O}_2$	$29 \pm 3\%$ ²⁾
$\text{K}_3\text{Fe}^{\text{(V)}}\text{O}_4$	$50 \pm 5\%$ ²⁾
$\text{K}_2\text{Fe}^{\text{(VI)}}\text{O}_4$	$6 \pm 2\%$ ²⁾
K_2O	$< 3\%$ ²⁾

²⁾ Celkový součet podílů jednotlivých složek je 76%. Rozdíl do 100% je způsoben obsahem oxidačních nečistot (cca 5-10%), kumulací chyb měření a obsahem neidentifikovaných složek s odlišnou stechiometrií.

Tabulka 19 Zkouška pH

Navážka „019“	pH
0,0 g/l (pouze demineralizovaná voda)	5,8
0,5 g/l	11,4

Tabulka 20 Zkouška UV-VIS

Charakteristika	Hodnota
Navážka „019“ v demineralizované vodě	0,518 g/l
Absorbance zfiltrovaného roztoku při 510 nm	0,966
Stechiometrický poměr atomů $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ v roztoku a obsahu $\text{Fe}^{(\text{V})} + \text{Fe}^{(\text{VI})}$ v pevném materiálu	0,680 ^{3,4)}

³⁾ Tato hodnota porovnává množství atomů $\text{Fe}^{(\text{VI})}$, které bylo naměřeno v roztoku, a množství atomů $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ a $\text{Fe}^{(\text{V})}$, které obsahovala příslušná navážka. Hodnota odpovídá hmotnostnímu i molárnímu poměru atomů železa. Množství atomů $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ v roztoku bylo vypočteno z absorbance při 510 nm pomocí molárního absorpčního koeficientu $\varepsilon_{510}=1150 \text{ l/mol}$. Odpovídá $\text{Fe}^{(\text{VI})}$ vzniklé transformací všech vyšších oxidačních stavů železa ve vodném prostředí.

⁴⁾ Hodnota koeficientu je ovlivněna absorbcí neidentifikovatelných složek při 510 nm



Obrázek 23 Železan draselný od firmy NANOIRON s.r.o.

4.1 Použité chemikálie

- Ibuprofen, CAS 15687-27-1 (Sigma-Aldrich)
- Diklofenak, sodná sůl, CAS 15307-79-6 (Sigma-Aldrich)
- Estron, CAS 53-16-7 (Sigma-Aldrich)
- Ethynylestradiol, CAS 57-63-6 (Sigma-Aldrich)
- Methanol - Riedel-de Haen (čistota nad 99,9%, Chromasolv ®1, Sigma-Aldrich)
- Kyselina sírová - H_2SO_4
- Hydroxid sodný - NaOH
- Peroxid vodíku 30% p.a.
- Hexan, CAS 110-54-3 (Sigma-Aldrich)
- Toluén, CAS 108-88-3 (Sigma-Aldrich)
- Acetonitril, CAS 75-05-8 (Sigma-Aldrich)
- Aceton, CAS 67-64-1 (Sigma-Aldrich)
- Diethylamin
- Chloro-dimethyl(3,3,3-trifluoropropyl)silan
- Hydrogenfosforečnan draselný, VWR, s.r.o.
- Kyselina fosforečná, p.a., Lachema

4.2 Použité přístroje, pomůcky a software

Přístroje:

- ULPC Acquity I Class, WATERS
- GC/MS Trace Ultra/TSQ QUANTUM XLS Thermo Scientific

Pomůcky:

- Analytická váha Tecator

- Elektrická pipeta – Biohit Proline (100-5000 mikrolitru)
- SPE Merck LiChrolut
- SPE kolonky
 - Oasis HLBm Waters Speed 18, Chromaservis
 - Agilent ACUBOND ODS C18, Agilent Technologies
 - SPE Agilent C18 EC, Agilent Technologies
 - SPE-ED SPE Cartridges C18, Applied Separation
- Laboratorní mechanická třepačka - IKA® HS 260
- Laboratorní odstředivka – Chirana M485
- TurboVap II
- Digital Dry Bath Heater
- LabDancer IKA
- Ultrazvuk - VWR Ultrasonic Cleaner
- pH metr – WTW 720
- pH papírky
- stříkačkové filtry 0,22 μm , PTFE LPT 25 22-100, LABICOM s.r.o.
- filtrační papír
- filtry ze skleněných vláken (velikost póru 1,2 μm), VWR European Cat. No.
- Mikrostríkačky Hamilton
- Biohit automatická pipeta
- Generátor demineralizované vody, Milli-Q Millipore
- Laboratorní sklo (kádinky, válce, vývěva, injekce, zkumavky aj.)

Software:

- Microsoft Excel
- Accelrys Materials Studio (<http://accelrys.com/>)

4.3 Pracovní postup pro analytická stanovení

Pro stanovení ibuprofenu, diklofenaku a estrogenů ve vzorcích byly použity metody kapalinové a plynové chromatografie. V případě ibuprofenu a diklofenaku byla aplikována kapalinová chromatografie s detektorem UV/VIS s diodovým polem, estrogeny byly analyzovány plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem. V obou případech byla pro izolaci analytů použita SPE extrakce.

4.3.1 Příprava zásobních roztoků

Zásobní standardní roztoky NSAIDs testovaných látek byly připraveny odvážením čisté látky na analytických váhách Tecator. Následně byly doplněny methanolem na definovaný objem, uzavřeny a skladovány v lednici. Estrogeny byly připraveny odvážením standardních látek steroidních hormonů s vnitřním standardem 2-methylantracenem v methanolu. Koncentrace zásobních standardních roztoků jsou uvedeny v tabulce č. 21. Uvedené zásobní roztoky byly použity jak pro kalibrace přístrojů, tak pro testování účinností ferátů.

Tabulka 21 Koncentrace zásobních roztoků

Látka	Koncentrace standardního roztoku [mg/ml]
Ibuprofen	4,052
Diklofenak	0,550
Estron	1,000
Ethinylestradiol	1,030

4.3.2 Analýza ibuprofenu a diklofenaku

Pro stanovení ibuprofenu a diklofenaku byla aplikována kapalinová chromatografie s detektorem UV/VIS s diodovým polem.

4.3.2.1 Kalibrace přístroje

Pro kalibraci přístroje byly použity kalibrační úrovně uvedené v tabulce č. 22.

Tabulka 22 Kalibrační úrovně NSAIDs

	Ibuprofen [mg/l]	Diklofenak [mg/l]
C₁	0,4052	0,27
C₂	4,0520	2,70
C₃	10,1300	6,75
C₄	20,2600	13,50
C₅	40,5200	27,00

Kalibrační roztoky byly připraveny ze zásobních roztoků uvedených v tabulce č. 21 rozředováním do fosforečnanového pufru, příprava viz 4.3.2.2.

4.3.2.2 Příprava pufru

Postup pro přípravu pufru byl následující: 1,75 g K_2HPO_4 bylo kvantitativně převedeno do 900 ml demineralizované vody. Po úpravě pH na hodnotu $6,8 \pm 0,1$ pomocí zředěné H_3PO_4 byl objem vzorku doplněn demineralizovanou vodou na 1 l. Připravený pufrovací roztok byl přefiltrován pomocí zařízení pro vakuovou filtraci typ Millipore s filtrem Millipore HAWP04700, velikost pórů 0,45 μm . Připravený pufr byl použit pro ředění zásobních roztoků při přípravě kalibrační křivky. Dále byl použit pro přípravu mobilní fáze pro kapalinovou chromatografii ve složení fosfátový pufr:acetonitril v poměru 65:35. Pufr byl připravován pravidelně čerstvý před každou sadou analýz.

4.3.2.3 SPE extrakce

Pro SPE extrakci ibuprofenu a diklofenaku byly použity SPE kolonky různých výrobců (Oasis Waters, Agilent ACUBOND ODS C18, SPE Agilent C18 EC a SPE-ED SPE Cartridges C18), pro zjištění nejvyšší účinnosti. Postup pro provedení extrakce byl následující: SPE kolonky byly vloženy do vakuového manifoldu Merck LiChrolut, viz obrázek č. 24. Kondicionace kolonek byla provedena použitím 5 ml methanolu a 5 ml demineralizované vody okyselené kyselinou sírovou na pH 2. Následně bylo přes kolonku prosáto 20 ml odstředěného vzorku o rychlosti cca 3 ml/min. Rychlost průtoku byla

regulována podtlakem. Po prosátí vzorků byly SPE kolonky prolity 5 ml demineralizované vody o neutrálním pH.

Následně byly kolonky vytaženy z SPE manifoldu a vysušeny proudem inertního N_2 po dobu cca 30 minut (do úplného vysušení). Posledním krokem SPE extrakce byla eluce zadržených analytů 10 ml methanolu.

Eluát byl následně odpařen na cca 1 ml v TurboVap II, převeden do vialky o objemu 1,5 ml a pod proudem dusíku odpařen do sucha. Do zcela vysušených vialek bylo přidáno 1,5 ml fosfátového pufru, viz 4.3.2.2 (přefiltrovaného přes stříkačkový filtr). Takto připravené roztoky nakonec byly promíchány pomocí minimíchadla LabDancer IKA a následně změřeny na ULPC/DAD.



Obrázek 24 SPE extrakce

4.3.2.4 Kapalinová chromatografie

Vlastní stanovení ibuprofenu a diklofenaku v získaných extraktech bylo provedeno metodou ultraúčinné kapalinové chromatografie s detektorem diodového pole (Waters, Acquity I-class). Pro separaci byla použita kolona BEH Shield RP18 $1,7 \mu\text{m}$ 2.1×100 mm. Chromatografické podmínky pro analýzy byly: průtok mobilní fáze $0,2 \text{ ml/min}$, složení mobilní fáze acetonitril:voda (35:65) v isokratickém režimu, nástrík vzorků byl $5 \mu\text{l}$, celková délka analýzy 6 min. Všechny nastříkované roztoky byly před analýzou filtrovány přes stříkačkový filtr o velikosti pórů $0,22 \mu\text{m}$. Teplota v systému byla udržována na konstantní hodnotě 30°C . Detekce obou látek byla provedena při vlnové délce 210-350 nm, pro kvantifikaci byly použity vlnové délky 222 nm pro ibuprofen a 276 nm pro diklofenak.

4.3.3 Analýza estrogenů

Pro stanovení estronu a ethynylestradiolu byla použita metoda plynové chromatografie s hmotnostní detekcí po derivatizaci. Vnitřní standard 2-methylantracen byl použit pro kvantifikaci estronu a pro kontrolu derivatizačního procesu, ethynylestradiol byl kvantifikován metodou vnějšího standardu.

4.3.3.1 Kalibrace přístroje

Pro kalibraci přístroje byly připraveny zásobní roztoky estronu v methanolu a ethynylestradiolu v methanolu, viz tabulka č. 21. Z uvedených roztoků byly připraveny kalibrační roztoky o koncentracích, které jsou uvedeny v tabulce č. 23. Ke každému kalibračnímu roztoku estronu byl přidán roztok vnitřního standardu 2-methylantracenu, tak aby jeho výsledná koncentrace v derivatizovaném vzorku určeném pro analýzu byla 240 ng/ml, a roztok byl doplněn methanolem na definovaný objem. Následně bylo z každého kalibračního roztoku odebráno 50 μl do vialky o objemu 1,5 ml. Roztoky ve vialkách byly od foukány do sucha proudem dusíku. Po vysušení bylo do vialek přidáno 50 μl derivatizačního činidla DIMETRIS a 50 μl toluenu. Byla provedena derivatizace po dobu 30 min při teplotě 30 °C. Po ukončení reakce bylo ke každému roztoku přidáno 0,9 ml toluenu (konečný objem roztoku ve vialce byl 1 ml).

Tabulka 23 Kalibrační úrovně estrogenů

	Estron [mg/l]	Ethynylestradiol [mg/l]
C ₁	0,05	0,0251
C ₂	0,10	0,0515
C ₃	0,20	0,1030
C ₄	0,25	0,2575
C ₅	x	0,5150

4.3.3.2 Příprava vnitřního standardu

150 μl zásobního roztoku vnitřního standardu 2-methylantracenu o koncentraci 0,032 mg/ml bylo přidáno ke každému extraktu před doplněním na konečný objem. Vnitřní

standard byl použit pro kvantifikaci obsahu estronu a ethynylestradiolu a rovněž pro sledování účinnosti procesu.

4.3.3.3 Příprava derivatizačního činidla

Estrogeny mají velmi malou těkavost, navíc v důsledku vysoké teploty v nástřikovém prostoru plynového chromatografu dochází k jejich rozkladu. Z tohoto důvodu se při jejich stanovení metodou plynové chromatografie používá derivatizace, při které jsou sledované látky převedeny na těkavější deriváty umožňující citlivou analýzu i ve velmi nízkých koncentracích.

Derivatizační činidlo DIMETRIS bylo připraveno smícháním acetonu a hexanu v poměru 1:1 (objem vzniklé směsi 2 ml). Směs byla důkladně protřepána a bylo přidáno pomocí Hamiltonové mikrostříkačky 300 μl diethylaminu. Směs byla znovu intenzivně protřepána po dobu 10 minut. Poté bylo přidáno 300 μl chlor-dimethyl(3,3,3-trifluoropropyl)silanu jako silanizačního činidla. Po intenzivním protřepání po dobu 10 minut byla směs odstředěna v laboratorní odstředivce po dobu 15 minut. Po uplynutí daného času se světle žlutě zbarvené derivatizační činidlo ponechalo v lednici a bylo používáno maximálně po dobu 7 dnů.

4.3.3.4 SPE extrakce

Pro SPE extrakci obou estrogenů byly použity SPE kolonky OASIS HLB, Waters, u kterých, dle dostupné literatury, byla prokázána nejvyšší výtěžnost. Kolonky byly vloženy do vakuového manifoldu kondicionovány 3 ml methanolu a 3 ml demineralizované vody s neutrálním pH. Poté byly přes kolonky prosáty přefiltrované vzorky s rychlostí 5 ml/min, která byla regulována podtlakem. Po prosátí vzorků byly kolonky promyty 3 ml 5 % roztoku methanolu. Dále byly kolonky vysušeny pod proudem dusíku po dobu cca 30 minut, do úplného vysušení. V dalším kroku byly kolonky promyty 3 ml hexanu a znovu proběhlo vysušení v proudu dusíku po dobu cca 30 minut. Následně byly analyty vyeluovány 5 ml methanolu. Eluáty byly následně odpařeny v proudu dusíku na cca 1 ml, kvantitativně převedeny do 1,5 ml vialky a odpařeny do sucha. Takto byly připraveny pro derivatizaci. Vnitřní standard byl přidán k extraktu estronu před vysušením, tak aby jeho výsledná koncentrace ve vzorku určenému k analýze byla 240 ng/ml.

4.3.3.5 Derivatizace vzorku

Derivatizace byla provedena s použitím činidla DIMETRIS. 50 μl činidla bylo přidáno do vialky k zcela vysušenému vzorku společně s 50 μl toluenu. Uzavřená vialka byla lehce protřepána. Derivatizace proběhla při 30 °C po dobu 30 min.

4.3.3.6 Plynová chromatografie

Stanovení analýz po extrakci bylo provedeno metodou plynové chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS) v SIM módu. Pro separaci byla použita kolona TG-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm . Chromatografické podmínky pro analýzu byly: 1,2 ml/min průtok nosného plynu (konstantní průtok), nosný plyn helium, nástřik 1 – 2 μl , teplota injektoru 280 °C. Teplotní program byl nastaven na 100 °C po dobu 1 min., poté byl nárůst teploty 10°C /min. až na 300 °C, tato teplota byla udržována 10 minut. Teplota na rozhraní GC/MS byla 300 °C, ionizační proud elektronů 50 μA a teplota iontového zdroje 200 °C.

Pro kvantifikaci estronu byly monitorovány ionty o m/z 424 a 339, v případě ethynylestradiolu o m/z 450 a 367 a 2-methylantracenu 192.

4.4 Testování účinnosti ferátů

Účinnost degradace organických látek – ibuprofenu, diklofenaku, estronu a ethynylestradiolu pomocí ferátů byla testována:

- Vzhledem k použitému množství ferátů,
- Vzhledem k potřebné době degradace,
- Vzhledem k pH prostředí.

4.4.1 Ibuprofen a diklofenak

Byly připraveny roztoky ibuprofenu a diklofenaku v demineralizované vodě o definované koncentraci. Obě látky byly testovány samostatně a také v kompetitivním odbourávání společně. Pro každou sadu vzorků byly provedeny 2 testy – oxidace s použitím ferátů a oxidace s použitím ferátů v přítomnosti peroxidu vodíku.

4.4.1.1 Vliv množství ferátů na oxidaci látek

Pro testování vlivu množství ferátů na degradaci ibuprofenu/diklofenaku byly použity zásobní roztoky, viz tabulka č. 21. V případě použití ferátů byl do 20 ml demineralizované vody nadávkován určitý objem zásobního roztoku příslušné látky, viz tabulka č. 24. V případě aplikace ferátů a peroxidu vodíku bylo použito 19 ml demineralizované vody a 1 ml 30% peroxidu vodíku. K připraveným roztokům bylo následně odváženo množství ferátů, viz tabulka č. 24. Peroxid vodíku byl přidán až po navážce ferátů. Takto připravené vzorky byly důkladně uzavřeny a ponechány intenzivnímu třepání po dobu 24 h na laboratorní mechanické třepačce - IKA® HS 260.

Tabulka 24 Pracovní postup vlivu množství ferátů na oxidaci NSAIDs

Ibuprofen		Diklofenak	
Dávka ferátů [g]	Přidaný objem zásobního roztoku [ml]	Dávka ferátů [g]	Přidaný objem zásobního roztoku [ml]
0,01	0,005	0,01	0,05
0,025	0,005	0,025	0,05
0,05	0,005	0,05	0,05
0,1	0,005	0,1	0,05
0,5	0,005	0,5	0,05

Po 24 hodinách byly vzorky vytaženy z laboratorní mechanické třepačky, bylo upraveno pH vzorků na hodnotu 4 ředěnou kyselinou sírovou (1:4) a následně byly převedeny do centrifugačních zkumavek a odstředěny na laboratorní odstředivce po dobu cca 5 min při 2000 ot. /minutu.

Odstředěný vzorek byl extrahován pomocí SPE extrakce, viz 4.3.2.3. Získaný extrakt byl převeden do pufrovacího roztoku dle postupu uvedeného v 4.3.2.2. Takto připravené vialky nakonec byly promíchány v LabDancer IKA a následně změřeny na ULPC/DAD.

4.4.1.2 Účinnost oxidace v čase

Při testování účinnosti oxidace v čase byla specifikována doba, po kterou jsou feráty účinné pro odbourání ibuprofenu či diklofenaku. Příprava vzorků byla obdobná jako postup uvedený v kapitole 4.4.1.1., viz tabulka č. 25. Pro testy bylo použito množství ferátů 0,05 g, které bylo dávkováno do předem připravených roztoků obou léčiv. Čas byl sledován od okamžiku přidání ferátů.

Tabulka 25 Pracovní postup vlivu času na oxidaci NSAIDs

Ibuprofen		Diklofenak	
Čas [h]	Přidaný objem zásobního roztoku [ml]	Čas [h]	Přidaný objem zásobního roztoku [ml]
0,25	0,005	0,25	0,05
0,5	0,005	0,5	0,05
1	0,005	1	0,05
3	0,005	3	0,05
24	0,005	24	0,05
168	0,005	168	0,05

4.4.1.3 Vliv pH na oxidaci

Vliv pH na oxidaci ibuprofenu a diklofenaku byl sledován v rozsahu hodnot pH uvedeném v tabulce 26. pH bylo upraveno před aplikací ferátů v navázce 0,05 g. Postup je totožný obdobným postupům při testování vlivu množství ferátů a doby na účinnost oxidace obou léčiv. Doba působení ferátů byla 1 hodina.

Tabulka 26 Pracovní postup vlivu pH na oxidaci NSAIDs

Ibuprofen		Diklofenak	
pH	Přidaný objem zásobního roztoku [ml]	pH	Přidaný objem zásobního roztoku [ml]
2	0,005	2	0,05
4	0,005	4	0,05

Pokračování tabulky č. 26

7	0,005	7	0,05
9	0,005	9	0,05
11	0,005	11	0,05

4.4.2 Estron a ethynylestradiol

Byly připraveny roztoky estronu a ethynylestradiolu v demineralizované vodě o definované koncentraci. Obě látky byly testovány samostatně. Pro každou sadu vzorků byly provedeny 2 testy – oxidace s použitím ferátů a oxidace s použitím ferátů v přítomnosti peroxidu vodíku.

4.4.2.1 Vliv množství ferátů na oxidaci látek

Pro testování vlivu množství ferátů na degradaci estronu/ethynylestradiolu byly použity zásobní roztoky, viz tabulka č. 21. Při použití ferátů pro odbourání estronu bylo do 100 ml, v případě ethynylestradiolu do 250 ml, demineralizované vody nadávkován určitý objem zásobního roztoku, viz tabulka č. 27. Při aplikaci ferátů a peroxidu vodíku byl použit 1 ml 30% peroxidu vodíku ke stávajícím objemům roztoků. K připraveným roztokům bylo následně odváženo množství ferátů, viz tabulka č. 27. Peroxid vodíku byl přidán až po navázce ferátů. Takto připravené vzorky byly důkladně uzavřeny a ponechány intenzitě třepat 24 h na laboratorní mechanické třepačce - IKA® HS 260.

Tabulka 27 Pracovní postup vlivu množství ferátů na oxidaci estrogenů

Estron		Ethynylestradiol	
Dávka ferátů [g]	Koncentrace roztoku	Dávka ferátů [g]	Koncentrace roztoku
0,02	40ng/100ml	0,05	100ng/250ml
0,035	40ng/100ml	0,09	100ng/250ml
0,05	40ng/100ml	0,125	100ng/250ml

Po 24 hodinách byly vzorky vytaženy z třepačky, bylo upraveno pH vzorků na hodnotu 4 ředěnou kyselinou sírovou (1:4) a následně byly vzorky přefiltrovány přes filtrační papír.

Přefiltrovaný vzorek byl extrahován pomocí SPE extrakce, viz 4.3.3.4. Získaný 5 ml extrakt byl vysušen dusíkem na cca 0,5 ml a převeden kvantitativně do vialek. Poté, v případě estronu, byl přidán vnitřní standard, viz 4.3.3.2. Extrakty ve vialkách byly poté zcela vysušeny v proudu dusíku. Následně byla provedena derivatizace vzorku, viz 4.3.3.5. Po derivatizaci byly vzorky doplněny toluenem na 1 ml a následně změřeny na GC/MS.

4.4.2.2 Účinnost oxidace v čase

Při testování účinnosti oxidace v čase byla specifikována doba, po kterou jsou feráty účinné pro odbourání estronu a ethynylestradiolu. Příprava vzorků byla obdobná jako postup uvedený v kapitole 4.4.2.1., viz tabulka č. 28. Pro testy bylo použito množství ferátů 0,03 g pro estron a 0,05 g pro ethynylestradiol. Feráty byly nadávkovány do předem připravených roztoků obou estrogenů a čas byl sledován od okamžiku přidání ferátů.

Tabulka 28 Pracovní postup vlivu času na oxidaci estrogenů

Estron		Ethynylestradiol	
Čas [h]	Koncentrace roztoku	Čas [h]	Koncentrace roztoku
0,5	40ng/100ml	0,5	100ng/250ml
1	40ng/100ml	1	100ng/250ml
3	40ng/100ml	3	100ng/250ml
24	40ng/100ml	24	100ng/250ml

4.4.2.3 Vliv pH na oxidaci

Vliv pH na oxidaci estronu a ethynylestradiolu byl sledován v rozsahu pH uvedeném v tabulce č. 29, pH bylo upraveno před aplikací ferátů v navážce 0,03 g pro estron a 0,05 g pro ethynylestradiol. Postup je obdobný postupům při testování vlivu množství ferátů a doby na účinnost oxidace obou léčiv. Doba působení ferátů byla 2 hodiny.

Tabulka 29 *Pracovní postup vlivu pH na oxidaci estrogenů*

Estron		Ethynylestradiol	
pH	Koncentrace roztoku	pH	Koncentrace roztoku
2	40ng/100ml	2	100ng/250ml
4	40ng/100ml	4	100ng/250ml
7	40ng/100ml	7	100ng/250ml
9	40ng/100ml	9	100ng/250ml
11	40ng/100ml	11	100ng/250ml

5 VÝSLEDKY TESTOVÁNÍ ÚČINNOSTI FERÁTŮ

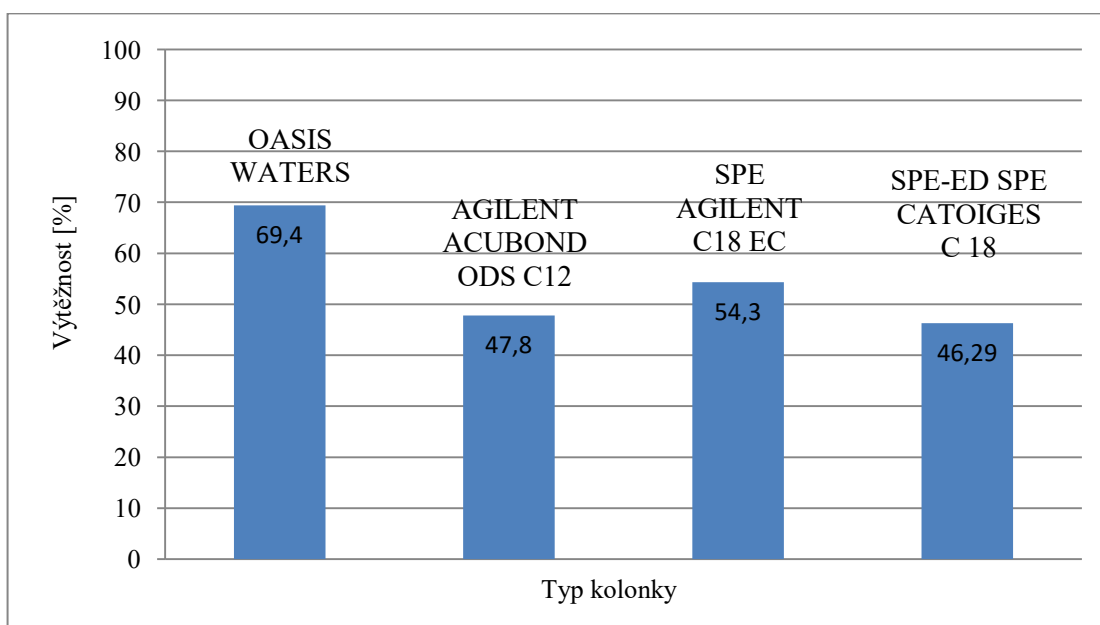
Všechna naměřená data byla vztažena na zjištěnou výtěžnost použitých SPE kolonek, která byla prověřena v každém měření.

5.1 Výtěžnost použitých SPE kolonek

Výtěžnost byla testována na SPE kolonkách čtyř různých výrobců:

- Oasis HLBm Waters Speed 18, Waters
- Agilent ACUBOND ODS C18, Agilent Technologies
- SPE Agilent C18 EC, Agilent Technologies
- SPE-ED SPE Cartridges C18, Applied Separation

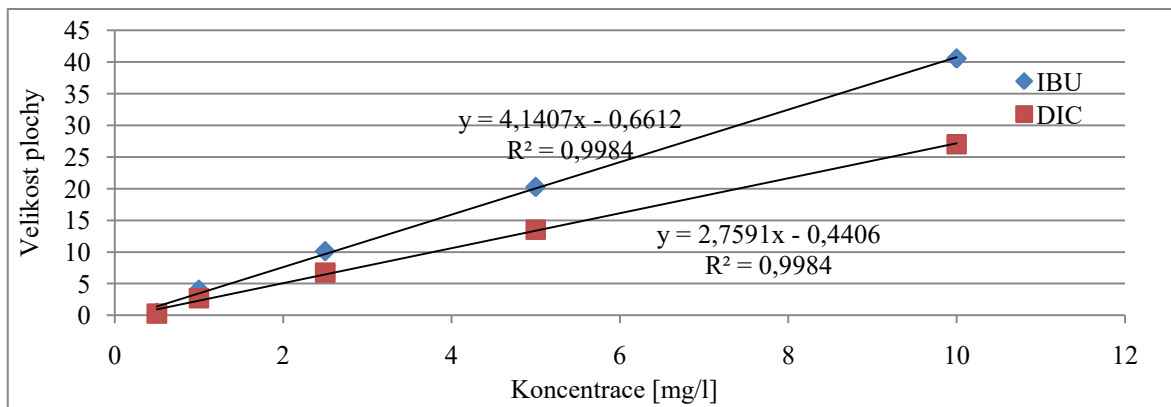
Největší výtěžnost byla zjištěna u SPE kolonek Oasis HLBm Waters, viz obrázek č. 25. Testy byly provedeny pro ibuprofen. Vzhledem k tomu, že zjištěné výsledky odpovídaly údajům v dostupných vědeckých pramenech, byly tyto kolonky použity pro všechny další testované látky.



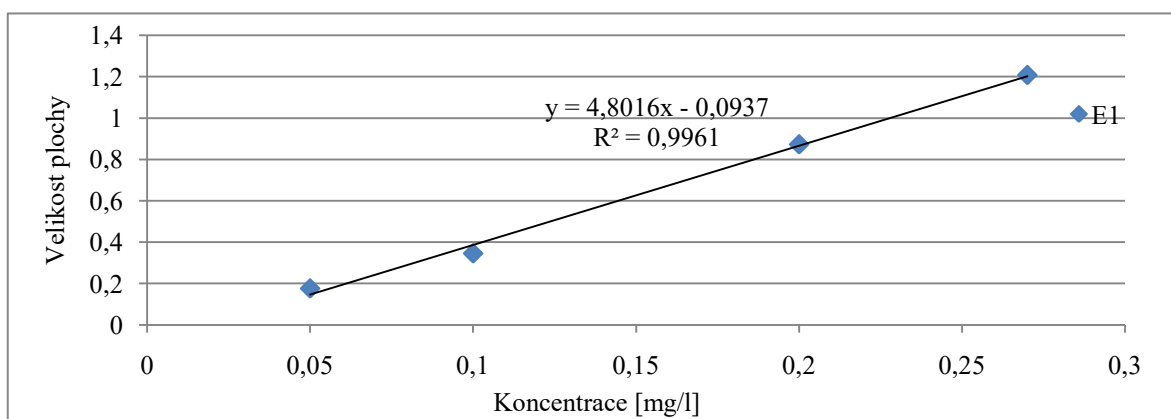
Obrázek 25 Výtěžnost SPE kolonek

5.2 Kalibrační křivky

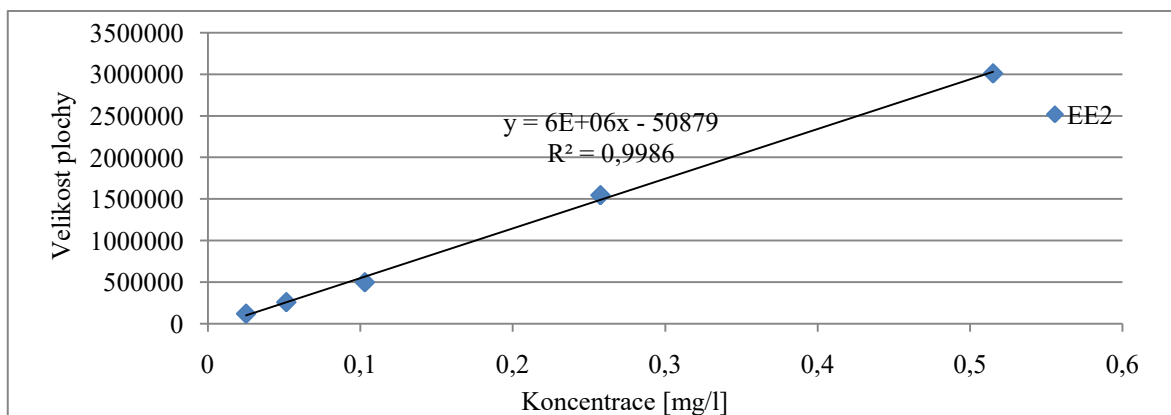
Kalibrační křivky ibuprofenu a diklofenaku jsou znázorněny na obrázku č. 26. Kalibrační křivky estronu (vztažena na vnitřní standard) a ethynylestradiolu jsou znázorněny na obrázcích č. 27 a 28.



Obrázek 26 Kalibrační křivky pro stanovení ibuprofenu a diklofenaku



Obrázek 27 Kalibrační křivka pro stanovení estronu



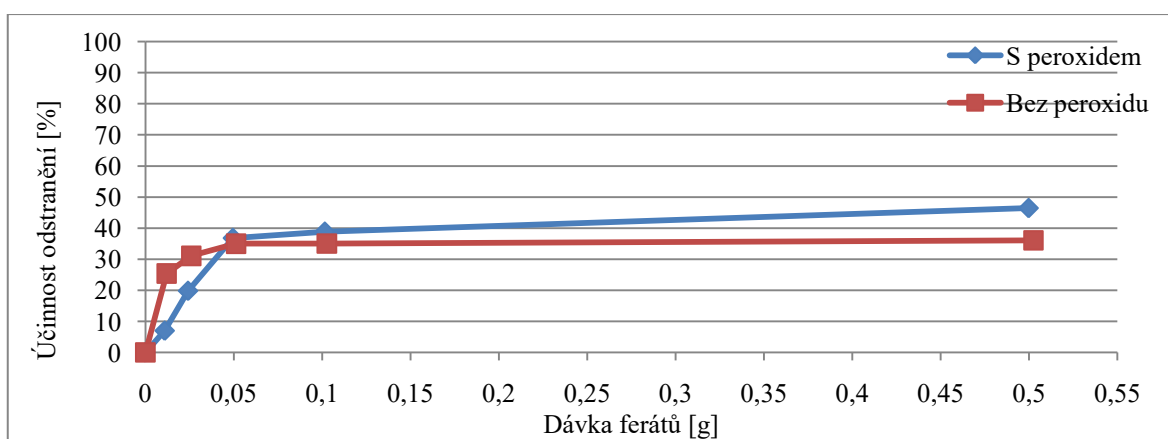
Obrázek 28 Kalibrační křivka pro stanovení ethynylestradiolu

5.3 Odstranění ibuprofenu s využitím ferátů

Účinnost odstranění ibuprofenu s využitím ferátů za různých podmínek dosahovala minimální hodnoty 4,25 % a maximální 78,09 %.

5.3.1 Vliv množství ferátů

Dle dosažených výsledků za použití různých dávek ferátů viz tabulka č. 30, byla nejvyšší účinnost odstranění při použití 0,5 g/20 ml v kombinaci s peroxidem vodíku a to 46,48 %. Na obrázku č. 29 lze vidět, že při nižších dávkách byly samotné feráty bez peroxidu vodíku účinnější.



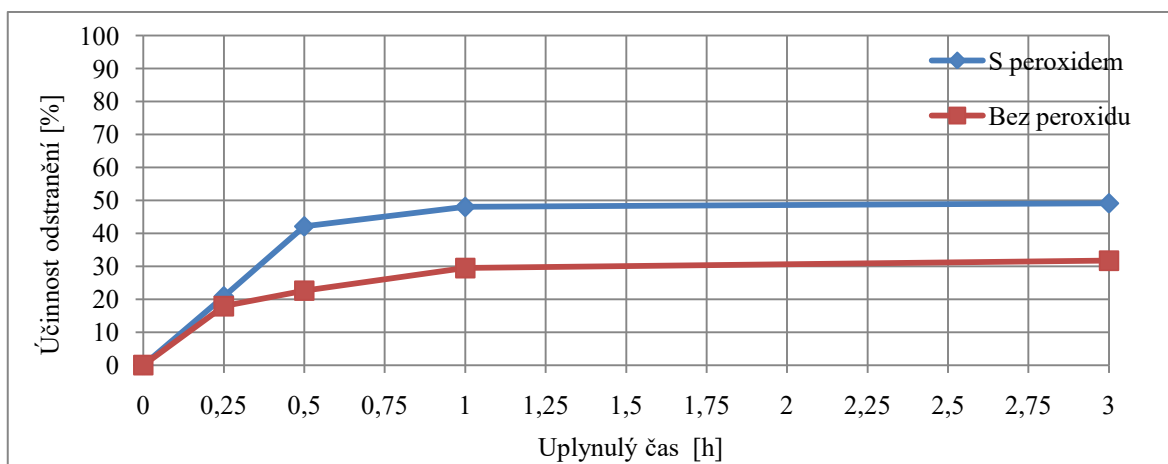
Obrázek 29 Vliv množství ferátů na oxidaci ibuprofenu

Tabulka 30 Souhrn výsledků vlivu množství ferátů na oxidaci ibuprofenu

Dávka ferátů [g]	Účinnost odstranění pomocí ferátů [%]	Účinnost odstranění pomocí ferátů a H_2O_2 [%]
0,01	25,4	6,98
0,025	31,08	19,81
0,05	35	36,82
0,1	35,05	38,86
0,5	36,1	46,48

5.3.2 Účinnost oxidace ibuprofenu v čase

Ze získaných výsledků je patrné, že eliminace pomocí ferátů v množství 0,05 g/20 ml probíhá rychle. Maximálně do 1 hodiny, poté jsou již změny minimální, viz obrázek č. 30. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 31.



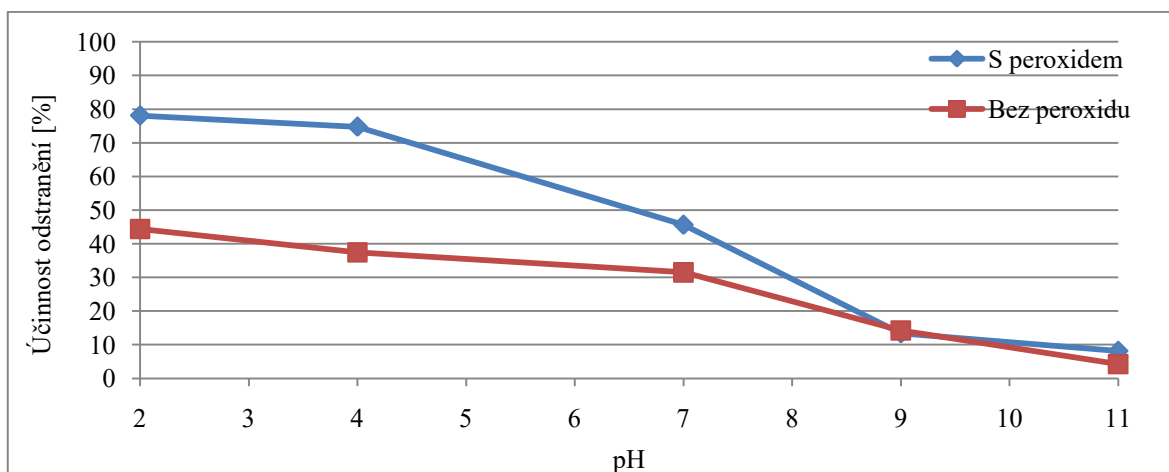
Obrázek 30 Vliv času na oxidaci ibuprofenu

Tabulka 31 Souhrn výsledků vlivu času na oxidaci ibuprofenu

Čas [h]	Účinnost odstranění pomocí ferátů [%]	Účinnost odstranění pomocí ferátů a H_2O_2 [%]
0,25	17,88	20,88
0,5	22,58	42,10
1	29,45	47,99
3	31,68	49,09
24	32,75	49,78
168	32,99	49,91

5.3.3 Vliv pH na oxidaci ibuprofenu

Vliv pH na eliminaci ibuprofenu z vodného prostředí prokázal, že feráty jsou nejúčinnější v kyselých oblastech pH, viz obrázek č. 31 a tabulka č. 32. V kombinaci s peroxidem vodíku bylo dosaženo většího efektu odstranění a to maximálně 78,09 %.



Obrázek 31 Vliv pH na oxidaci ibuprofenu

Tabulka 32 Souhrn výsledků vlivu pH na oxidaci ibuprofenu

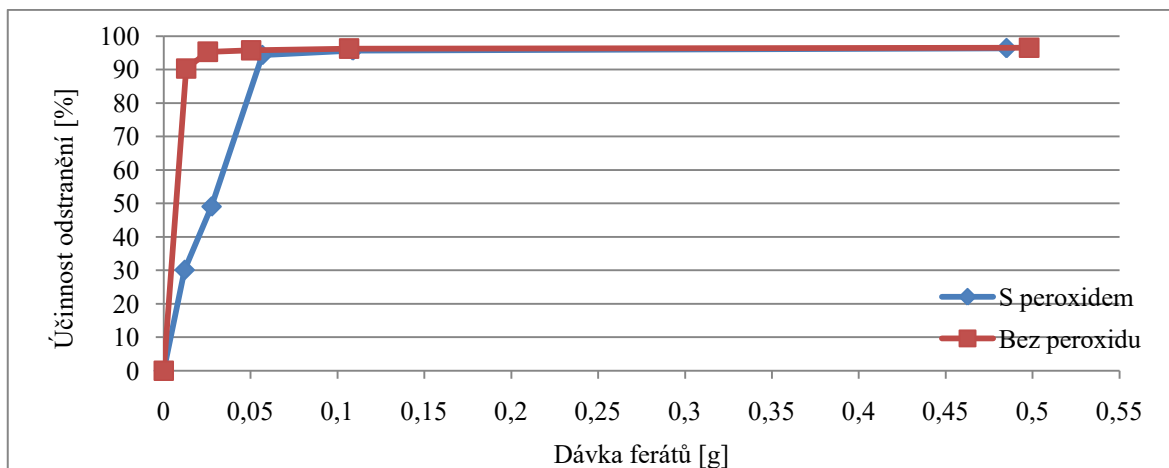
pH	Účinnost odstranění pomocí ferátů [%]	Účinnost odstranění pomocí ferátů a H_2O_2 [%]
2	44,35	78,09
4	37,46	74,76
7	31,49	45,60
9	14,21	13,37
11	4,25	8,125

5.4 Odstranění diklofenaku s využitím ferátů

Účinnost odstranění diklofenaku za různých podmínek pomocí ferátů dosahovala minimální hodnoty 30,10 % a maximální 100 %.

5.4.1 Vliv množství ferátů

Oproti ibuprofenu byly testy účinnosti různého množství ferátů na odstranění diklofenaku i při nízkých dávkách vysoce efektivní viz tabulka č. 33. Dle získaných výsledků snižuje kombinace ferátů s peroxidem vodíku účinnost ferátů při nižších dávkách. Při vyšších dávkách ferátů se vliv peroxidu na zvýšení či snížení účinnosti eliminace neprojevuje, viz obrázek č. 32.



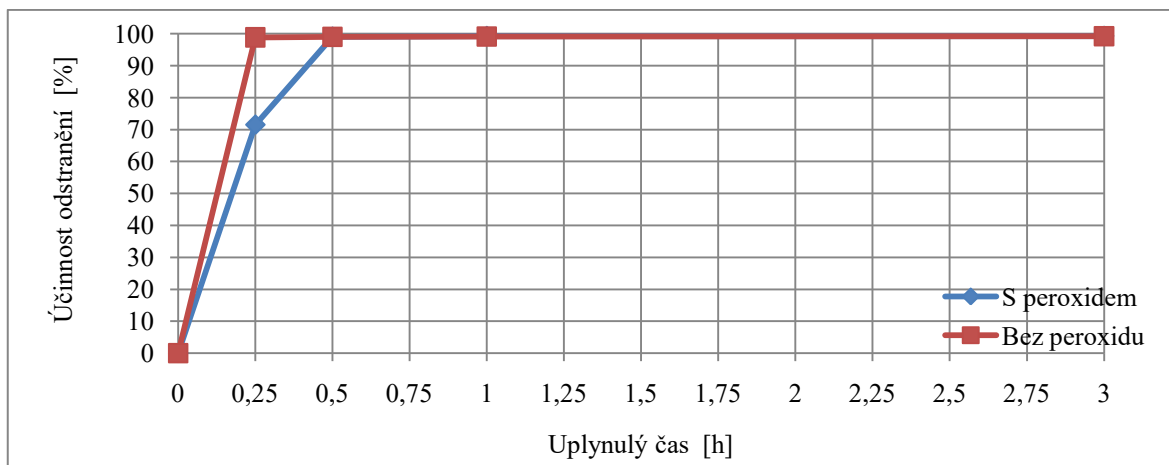
Obrázek 32 Vliv množství ferátů na oxidaci diklofenaku

Tabulka 33 Souhrn výsledků vlivu množství ferátů na oxidaci diklofenaku

Dávka ferátů [g]	Účinnost odstranění pomocí ferátů [%]	Účinnost odstranění pomocí ferátů a H_2O_2 [%]
0,01	90,33	30,10
0,025	95,33	49,03
0,05	95,78	94,31
0,1	96,28	95,67
0,5	96,53	96,38

5.4.2 Účinnost oxidace diklofenaku v čase

Dle získaných výsledků oxidace diklofenaku pomocí ferátů probíhá rychleji, než je tomu v případě ibuprofenu. K odbourání diklofenaku dochází během 15 minut. Po 15 minutách jsou již změny v nalezených koncentracích minimální, viz obrázek č. 33 a tabulka č. 34.



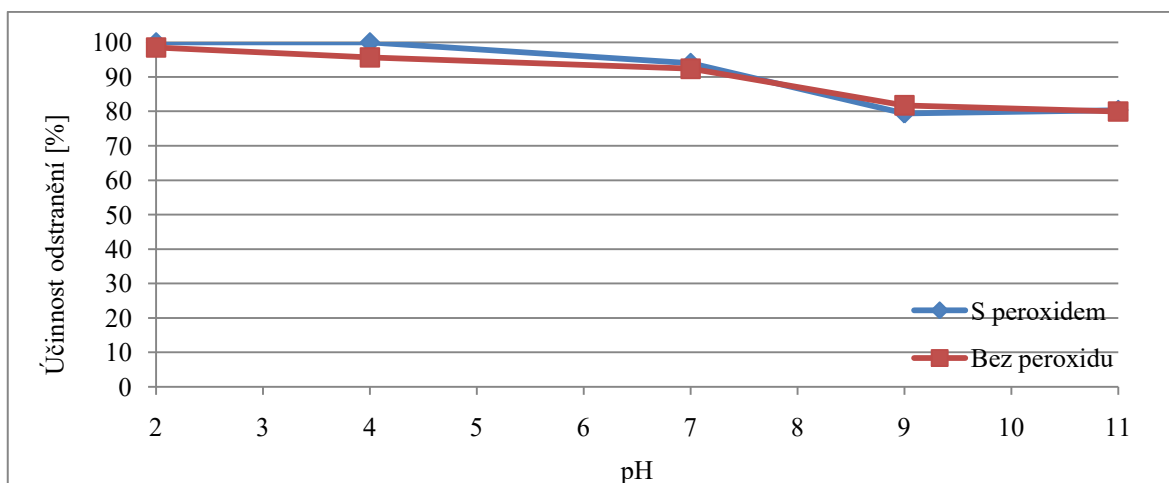
Obrázek 33 Vliv času na oxidaci diklofenaku

Tabulka 34 Souhrn výsledků vlivu času na oxidaci diklofenaku

Čas [h]	Účinnost odstranění pomocí ferátů [%]	Účinnost odstranění pomocí ferátů a H_2O_2 [%]
0,25	98,86	71,49
0,5	99,04	99,03
1	99,15	99,24
3	99,22	99,26
24	99,45	99,60
168	99,56	99,68

5.4.3 Vliv pH na oxidaci diklofenaku

Podobně jako v případě ibuprofenu, účinnost odstranění diklofenaku pomocí ferátů rovněž dosahovala lepších výsledků v kyselých oblastech pH, viz obrázek č. 34 a tabulka č. 35.



Obrázek 34 Vliv pH na oxidaci diklofenaku

Tabulka 35 Souhrn výsledků vlivu pH na oxidaci diklofenaku

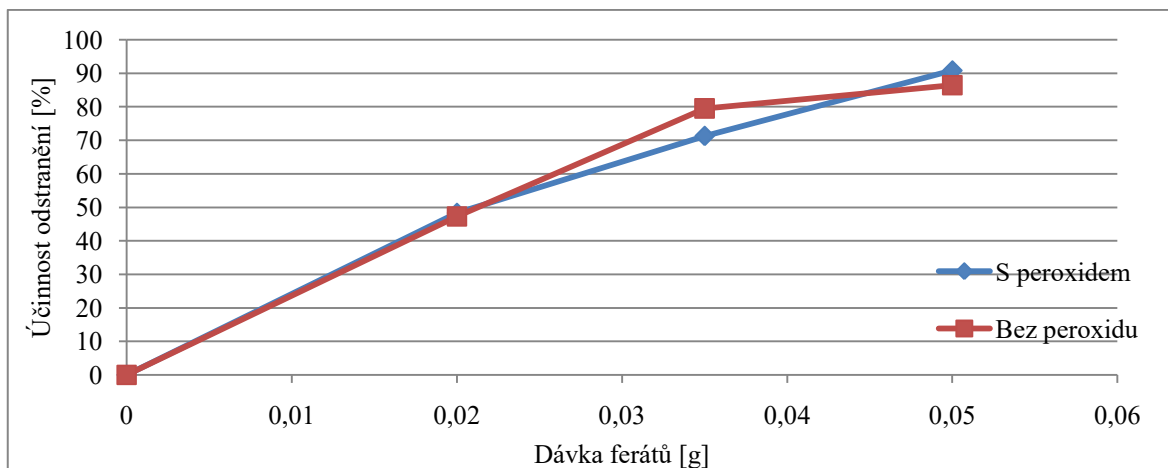
pH	Účinnost odstranění pomocí ferátů [%]	Účinnost odstranění pomocí ferátů a H_2O_2 [%]
2	98,55	100
4	95,66	100
7	92,37	94,00
9	81,76	79,38
11	79,94	80,33

5.5 Odstranění estronu s využitím ferátů

Účinnost odstranění estronu za různých podmínek pomocí ferátů dosahovala minimální hodnoty 47,27 % a maximální 99,27 %.

5.5.1 Vliv množství ferátů

Vliv různého množství ferátů na účinnost eliminace estronu, neprokázala žádný vliv peroxidu vodíku na zvýšení účinnosti odstranění, viz obrázek č. 35 a tabulka č. 36.



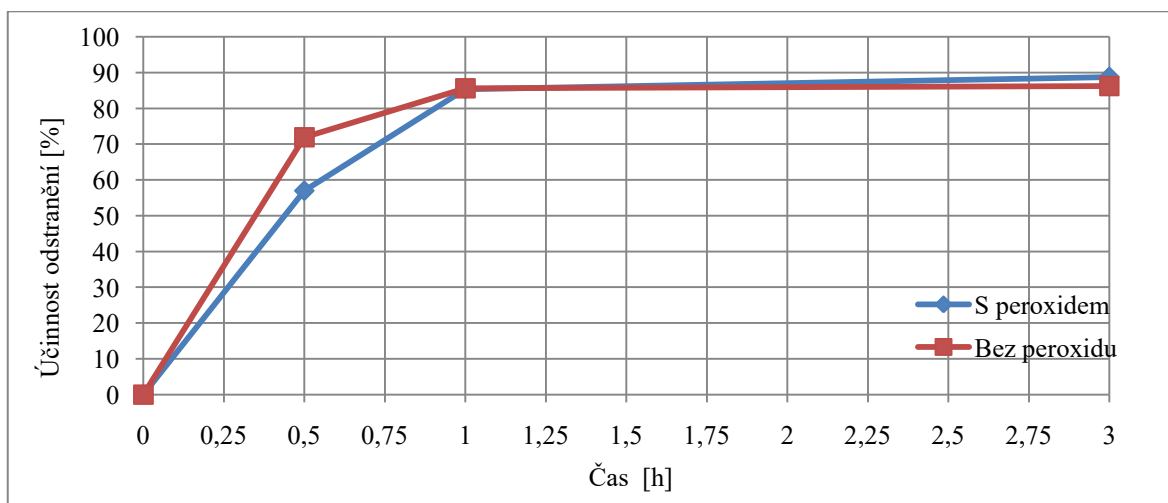
Obrázek 35 Vliv množství ferátů na oxidaci estronu

Tabulka 36 Souhrn výsledků vlivu množství ferátů na oxidaci estronu

Dávka ferátů [g]	Účinnost odstranění pomocí ferátů [%]	Účinnost odstranění pomocí ferátů a H_2O_2 [%]
0,02	47,27	48,30
0,035	79,50	71,26
0,05	86,42	90,78

5.5.2 Účinnost oxidace estronu v čase

Eliminace estronu probíhá obdobně, jako u ibuprofenu maximálně do 1 hodiny, viz obrázek č. 36 a tabulka č. 37.



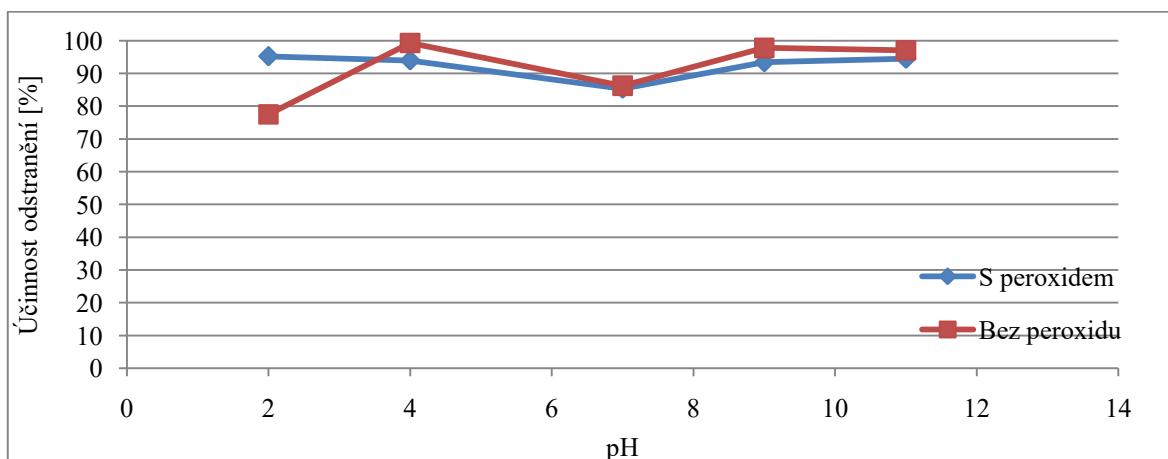
Obrázek 36 Vliv času na oxidaci estronu

Tabulka 37 Souhrn výsledků vlivu času na oxidaci estronu

Čas [h]	Účinnost odstranění pomocí ferátů [%]	Účinnost odstranění pomocí ferátů a H_2O_2 [%]
0,5	71,91	56,94
1	85,58	85,33
3	86,24	88,75

5.5.3 Vliv pH na oxidaci estronu

Vliv pH na eliminaci estronu oproti látkám ze skupiny NSAIDs, neprokázala žádný výrazný vliv na pH. Účinnost eliminace byla nejúčinnější při pH 4 kombinací s peroxidem vodíku a to 99,27 %, avšak rozdíly nejsou tak markantní jako u NSAIDs, viz obrázek č. 37 a tabulka č. 38.



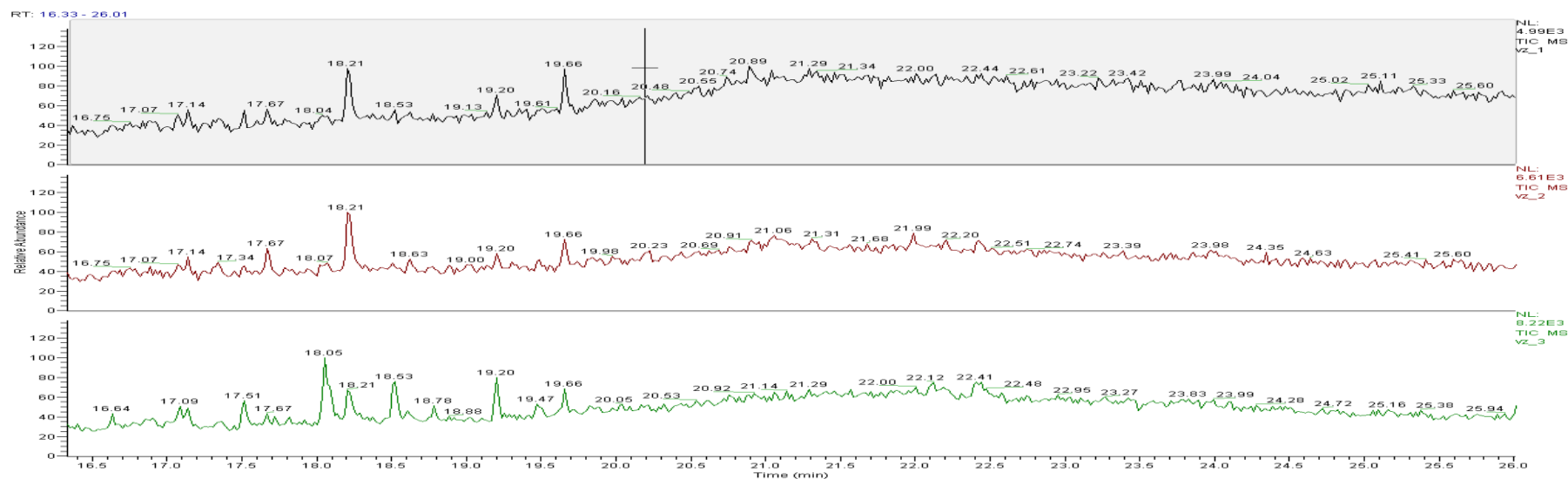
Obrázek 37 Vliv pH na oxidaci estronu

Tabulka 38 Souhrn výsledků vlivu pH na oxidaci estronu

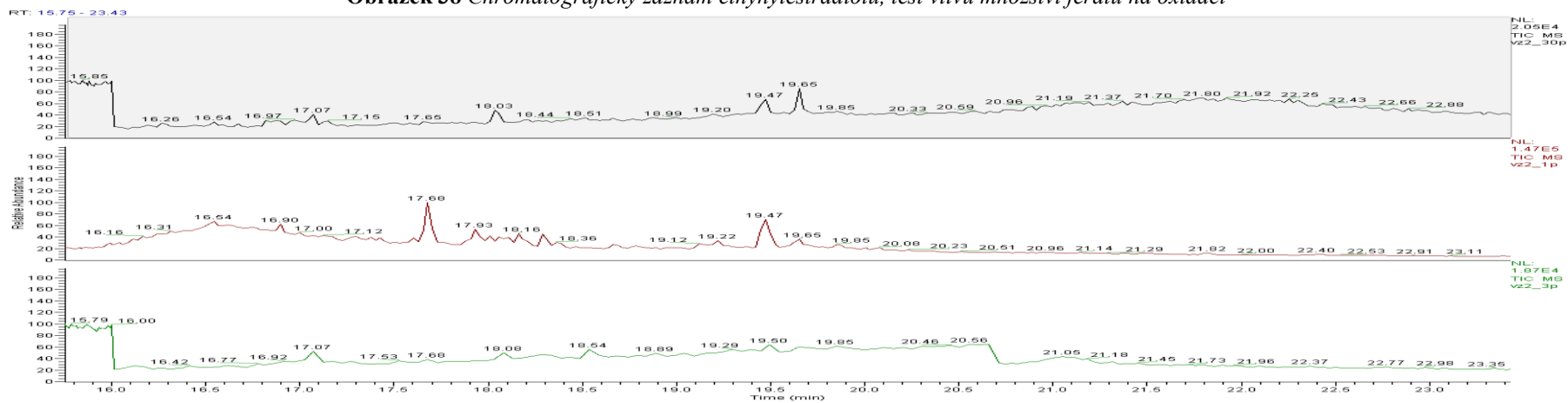
pH	Účinnost odstranění pomocí ferátů [%]	Účinnost odstranění pomocí ferátů a H_2O_2 [%]
2	77,48	95,22
4	99,27	93,96
7	86,23	85,33
9	97,79	93,39
11	97,03	94,46

5.6 Odstranění ethynylestradiolu s využitím ferátů

Účinnost odstranění ethynylestradiolu za různých podmínek pomocí ferátů dosahovala 90 % až 100 %. Většina vzorků byla stanovena pod mezí detekce. Mez detekce byla stanovena na základě kalibrační křivky 10 ng/ml. Z chromatografických záznamů na obrázcích č. 38 a 39 je zřejmé, že v retenčním čase 19.35 min, který odpovídá retenčnímu času ethynylestradiolu nebyl identifikován žádný chromatografický pík, což bylo potvrzeno i nepřítomností iontů o m/z 450 a 367.



Obrázek 38 Chromatografický záznam ethynylestradiolu, test vlivu množství ferátů na oxidaci



Obrázek 39 Chromatografický záznam ethynylestradiolu, test vlivu času na oxidaci

6 OVĚŘENÍ ÚČINNOSTI FERÁTŮ NA REÁLNÝCH VZORCÍCH ODPADNÍCH VOD

Pro testování účinnosti ferátů na reálných vzorcích byla použita OV z ČOV v Bohumíně-Kopytov.

ČOV Bohumín-Kopytov

Tato mechanicko-biologická ČOV byla vybudována v roce 1997. Vyčistí více než 3 miliony m^3 OV/rok, což projekčně představuje ekvivalent téměř 34 000 obyvatel. Bohumín má aktuálně cca 21 633 obyvatel [112]. Maximální průtok na odtoku byl naprojektován na $573 \text{ m}^3/\text{h}$. Podrobnější specifikace v tabulce č. 39 a obrázku č. 40.

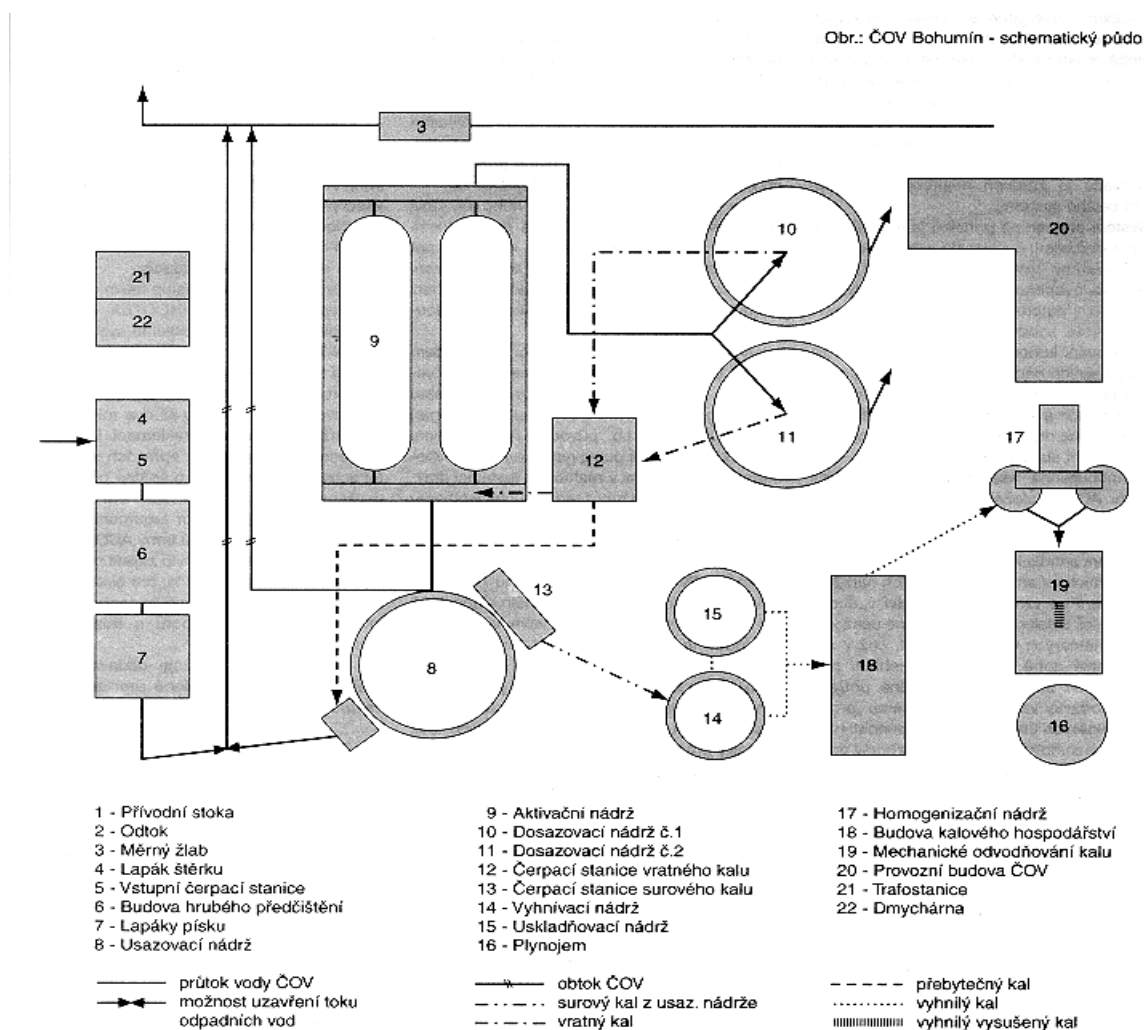
Tabulka 39 Specifikace mechanicko-biologické ČOV Bohumín-Kopytov [113]

Q množství odpadních vod		8401 m³/d		
EO		33670		
Provozní parametry ČOV				
Objem usazovací nádrže		623 m³		
Objem anaerobie		529,4 m³		
Objem nitrifikace a denitrifikace		4798 m³		
Objem dosazovacích nádrží		3046 m³		
Plocha dosazovací nádrže		692,4 m²		
Objem vyhnívací nádrže		926 m³		
Objem uskladňovací nádrže		886 m³		
Projektované a skutečné parametry ČOV				
	Projekt		Skutečnost	
	Přítok	Prům. odtok	Přítok	Prům. odtok
Q [m³/d]	8401	8401	5931	5931
BSK ₅ [mg/l]	240	15	109,5	11
CHSK [mg/l]	409	90	224	44,7
NL[mg/l]	189,5	25	147	26,8

Pokračování tabulky č. 39

NH_4^+ [mg/l]	x	3,9	23,9	8,9
NO_3^- [mg/l]	x	50	x	44,7
$\text{P}_{\text{celk.}}$ [mg/l]	11,2	3	x	1,9

x - data nejsou k dispozici



Obrázek 40 Schéma ČOV Bohumín-Kopytov [113]

6.1 Pracovní postup

Dne 8.4 2017 byla odebrána voda přitékající a voda odtékající z ČOV. Celkově bylo odebráno 10 l (5 l odtok a 5 l přítok na ČOV). Voda byla skladována v lednici po okyselení po dobu 2 dnů. Před SPE extrakcí byly vzorky vod přefiltrovány přes filtry ze skleněných vláken. Pro stanovení účinnosti ferátů pro čištění OV byly použity postupy dle

4.4.1.1 až 4.4.2.3. Byly provedeny screeningové analýzy vzorků vod na přítoku a odtoku a byla vyzkoušena účinnost oxidace ferátů na vzorku na odtoku z ČOV.

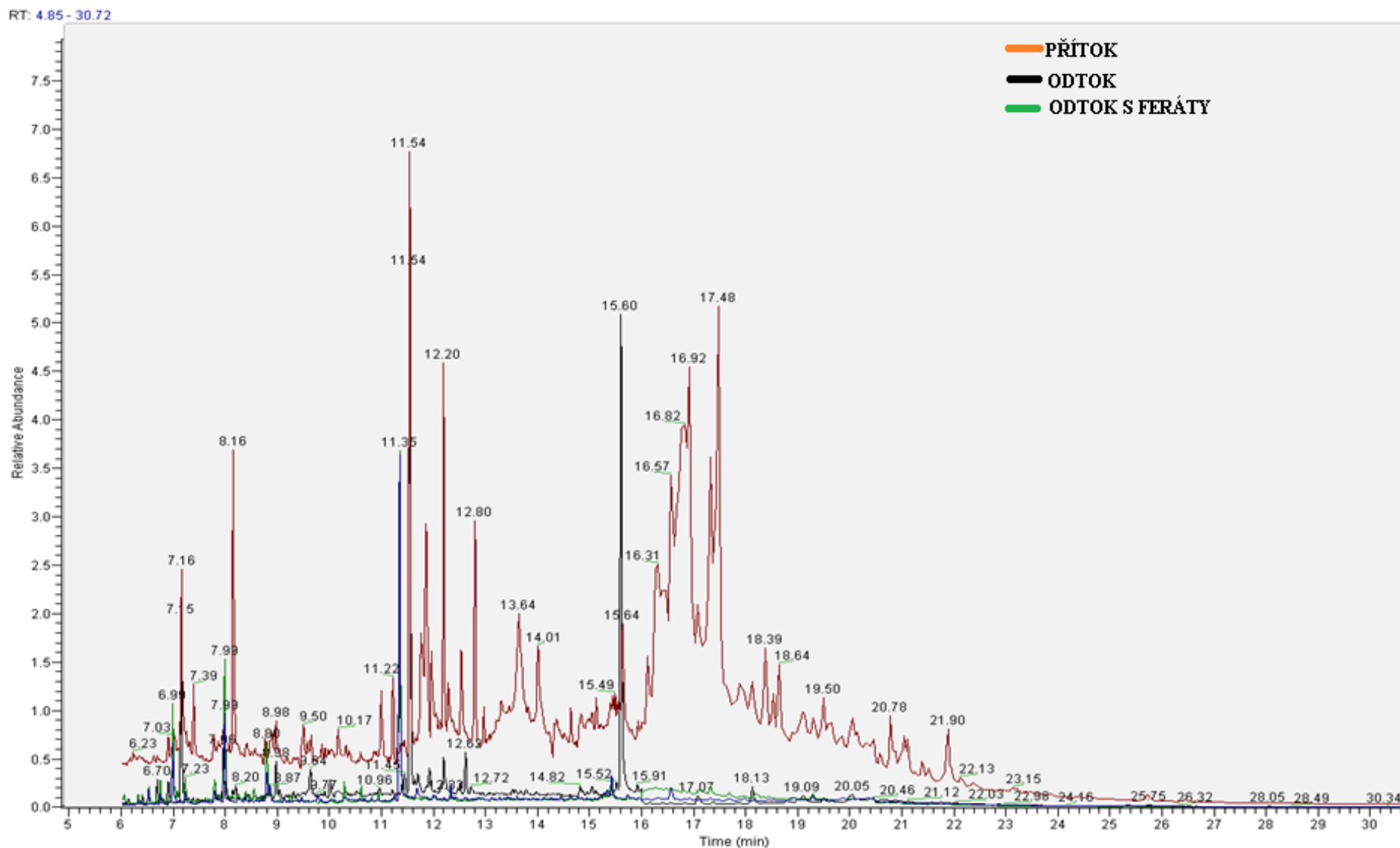
6.2 Výsledky

Analýza OV neprokázala přítomnost látek ze skupiny NSAIDs a estrogenů, kromě estronu. Estron byl nalezen o velice nízké koncentraci, viz obrázek č. 43. Byla vyzkoušena aplikace ferátů na odtoku a dosáhlo se cca 58 % účinnosti odstranění estronu. Avšak přesné množství nebylo stanoveno, jelikož metoda pro stanovení estronu v OV nebyla zatím plně validována. Další možností, jak ověřit účinnost ferátů pro odbourání estronu a ethynylestradiolu v reálném vzorku je přidání definovaného množství obou látek do odpadní vody a po důkladném promíslení provést testy účinnosti. Z časových důvodů tento postup již nebyl aplikován, avšak v řešené problematice bude dál pokračováno a testy s odpadními vodami budou prověřeny.

Na obrázku č. 41 jsou čerstvě odebrané nepřefiltrované vzorky přítoku z ČOV. Voda ve vzorkovnici vlevo je ošetřena feráty, ve vzorkovnici vpravo nikoliv. Již po několika minutách se vzorek ošetřený feráty zbarvil do oranžova za vzniku klesajících vzniklých sraženin. Takto upravenou vodu šlo snadno přefiltrovat přes obyčejný filtrační papír do čirého stavu.

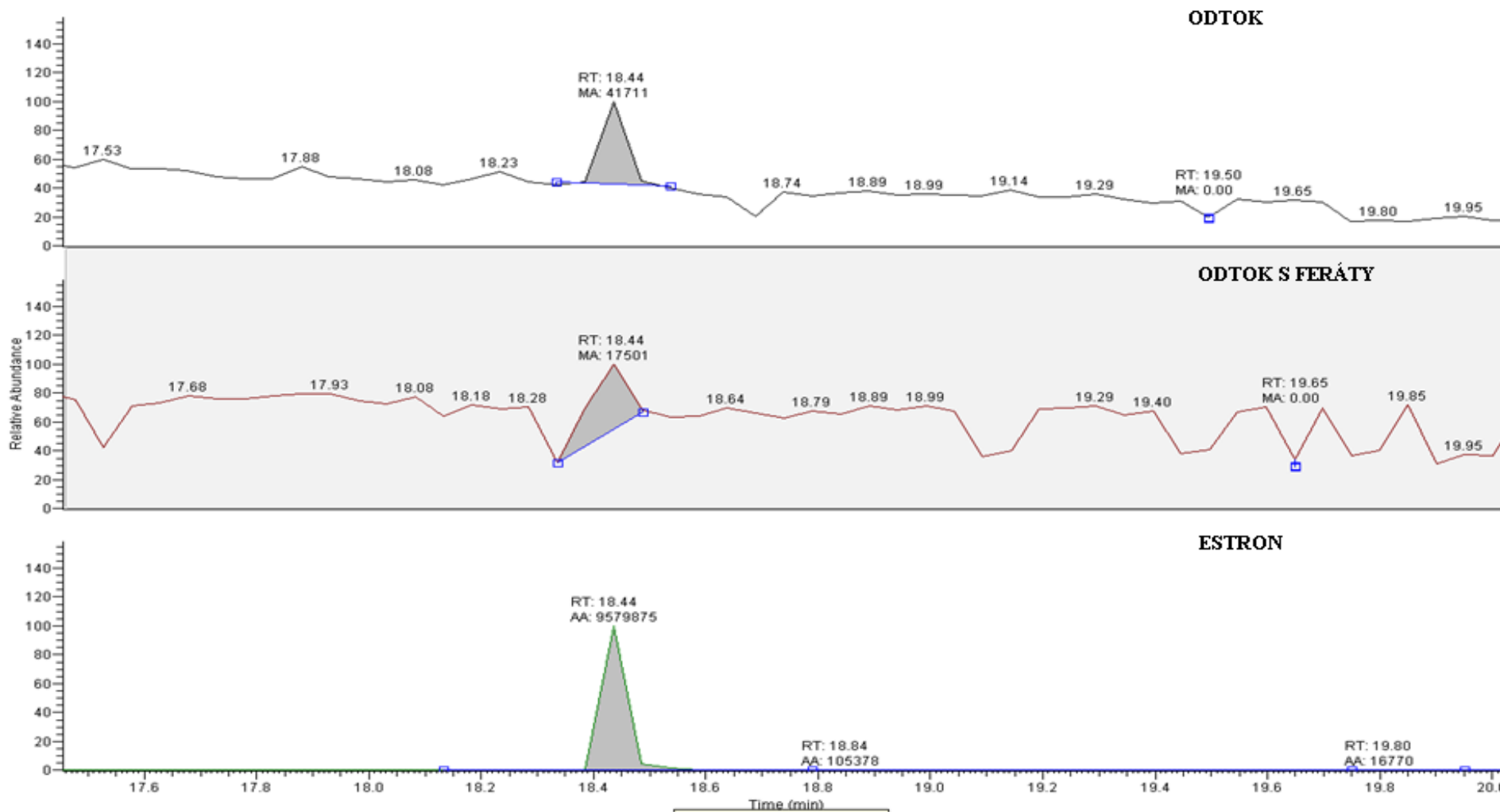


Obrázek 41 Vzorky OV s feráty a bez ferátů vlevo, vpravo po okyselení



Obrázek 42 Chromatogram testu aplikace ferátů na reálných vodách

RT: 17.45 - 20.03



Obrázek 43 Chromatogram estronu v odtoku z ČOV

Na obrázku č. 42 jsou znázorněny chromatografické záznamy vzorků vod získaných z ČOV Bohumín-Kopytov. Všechny záznamy byly získány ve skenovacím modu v rozsahu 50-800 amu. Hnědooranžový záznam je záznam přítoku, černý a zelený je záznam odtoku a modrý záznam je záznam odtoku po kontaktu s feráty. Obrázek umožňuje pouze kvalitativní odhad účinnosti, neboť se jedná o složitou směs látek, jejichž kvantifikace nebyla v rámci této diplomové práce možná. Při srovnání chromatogramu přítoku s chromatografickými záznamy odtoků je zjevné, že převážná většina organických látek je účinně odstraněna na ČOV. Avšak jsou patrné i změny ve vzorku odtoku bez ferátů (zelená křivka) a s feráty (modrá křivka), kdy došlo k poklesu ploch řady píků.

Ze zájmových látek byl kvalitativně identifikován pouze estron, viz obrázek č. 43, a to na chromatogramech vzorku odtoku a odtoku s feráty. V obrázku je rovněž pro srovnání znázorněn záznam analýzy standardního roztoku estronu na základě iontů m/z 424 a 339. Z obrázku vyplývá, že došlo ke snížení koncentrace estronu v odpadní vodě po styku s feráty, jedná se však o velmi nízké koncentrace. Jak již bylo řečeno, metoda pro stanovení estrogenů doposud nebyla validována pro použití pro analýzu odpadní vody, proto nebyla provedena kvantifikace a obrázek je pouze kvalitativním podkladem pro další výzkum.

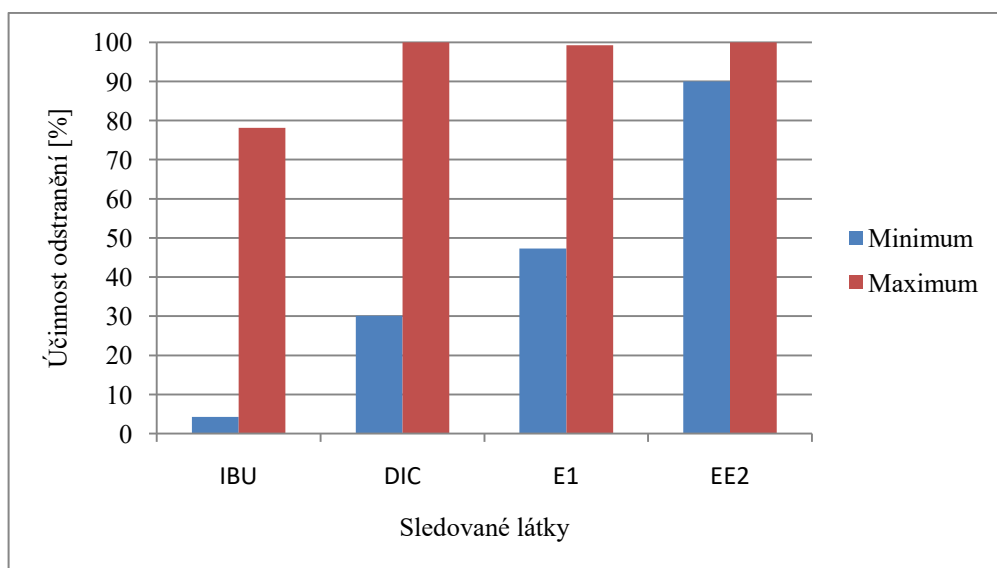
7 OVĚŘENÍ DEZINFEKČNÍCH ÚČINKŮ FERÁTŮ NA REÁLNÝCH VODÁCH

Dezinfekční účinky ferátů jsou v současné době testovány ve spolupráci se Zdravotním ústavem v Ostravě. Vzhledem k tomu, že se nejedná o jednoduchá stanovení, ale musí se provést řada testů, nebyly konečné výsledky do této práce zahrnuty. Zatím byl proveden jednoduchý screeningový test na vybrané gramnegativní a grampozitivní bakteriální kmeny, které se ve vodách běžně vyskytují, a bylo zjištěno, že množství 50 μg ferátů na 1 litr ošetřované vody nevede k inhibici zmíněných bakteriálních kmenů. Další testy pak zahrnují stanovení optimálního množství.

8 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Výsledky naměřené v praktické části této diplomové práce prokázaly schopnost ferátů (železanu draselného – K_2FeO_4) eliminovat vybraná rezidua léčiv již při nízkých dávkách a v relativně krátkých časech, viz obrázek č. 43.

- Eliminace ibuprofenu pomocí ferátů za různých podmínek se pohybuje v rozsahu 4,25 až 78,09 %. Reakční doba maximálně 1 hodina.
- Eliminace diklofenaku pomocí ferátů za různých podmínek se pohybuje v rozsahu 30,10 až 100 %. Reakční doba maximálně 15 minut.
- Eliminace estronu pomocí ferátů za různých podmínek se pohybuje v rozsahu 47,27 až 99,27 %. Reakční doba maximálně 1 hodina.
- Eliminace ethynylestradiolu pomocí ferátů za různých podmínek se pohybuje v rozsahu 90 až 100 %. Reakční doba maximálně 15 minut.



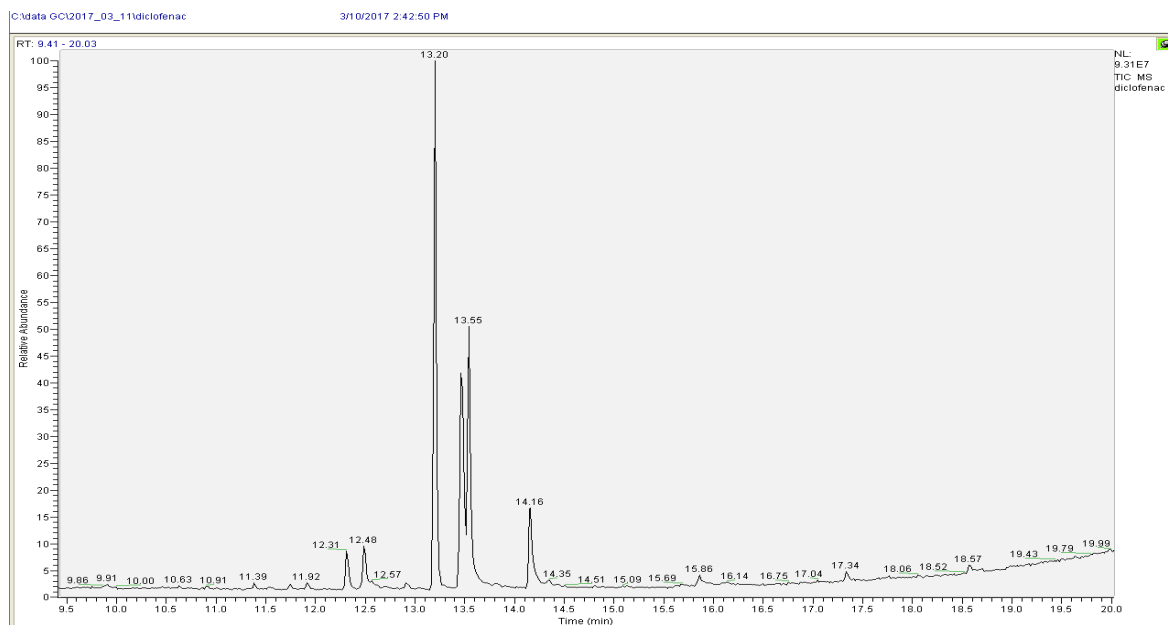
Obrázek 44 Souhrn účinnosti oxidace pomocí ferátů

Eliminace ibuprofenu pomocí ferátů byla nejméně účinná ze zkoumaných látek a rovněž oxidace trvala nejdelší dobu. 78,09 % účinnosti odstranění ibuprofenu bylo dosaženo v kyselé oblasti o pH 2 v kombinaci s peroxidem vodíku. Bez peroxidu vodíku se účinnost pohybovala pouze 44,35 %. Při neutrálním pH se schopnost eliminovat ibuprofen pohybuje v rozmezí 6,98 až 46,48 %. Okyselením vody se prudce zvýší účinnost a kombinace s peroxidem vodíku docílí maximální schopné účinnosti eliminace ibuprofenu

pomoci ferátů. I při využití vysokých dávek ferátů nebyla účinnost odstranění dostatečná. Ze studií, které byly provedeny na ibuprofenu pomocí ferátů [111, 114], byla účinnost eliminace 10 $\mu\text{g/l}$ ibuprofenu kolem 30% při použití 2 mg Fe/l. Rovněž se prokázalo, že reakce nejúčinněji probíhá v kyselé oblasti pH. V této diplomové práci byly použity větší dávky pro dosažení dostatečné eliminace, zároveň však byla použita vyšší koncentrace ibuprofenu (0,5 g – 25 g/l při vysoké koncentraci ibuprofenu 1013 $\mu\text{g/l}$).

Diklofenak byl feráty odstraňován velice účinně a rychle, účinnost dosahovala až 100 % při stejné dávce jako u ibuprofenu. Rovněž v kyselých oblastech pH 2 a 4 s kombinací peroxidem vodíku bylo docíleno 100% účinnosti eliminace diklofenaku. Avšak i bez úpravy pH byla schopnost eliminace až 99,68 %. Pro velmi dobrou eliminaci je tedy možné použít i malého množství ferátů. Nevylučuje se však, že degradace vede pouze k redukci na jiné produkty, které mohou mít rovněž nebezpečné vlastnosti. Na obrázku č. 45 je chromatografický záznam extraktu získaného po interakci vybraného vzorku diklofenaku ve vodném roztoku získaný metodou GC/MS ve skenovacím módu 50-800 amu (GC/MS Thermo Scientific, Trace Ultra/TSQ Quantum XLS, podmínky analýzy shodné s postupy pro analýzu estrogenů). V chromatogramu byl zpozorován vznik píku v retenčním čase 13.20 min, který odpovídá alkoholu vzniklému redukcí karboxylové skupiny diklofenaku. Ostatní látky nebyly identifikovány. Je tedy zřejmé, že se diklofenak rozpadá na řadu produktů, které mohou být dále studovány. Je třeba ověřit, že vzniklé produkty a vedlejší produkty nejsou toxické či toxičtější než původní sloučeniny.

Dle studie [115] byla postačující dávka 5 mg/l pro absolutní eliminaci při koncentraci 2-3 $\mu\text{mol/l}$. V této práci bylo použito rovněž vcelku vysokých dávek a to 0,5g až 25 g/l při koncentraci diklofenaku 1375 $\mu\text{g/l}$.



Obrázek 45 GC/MS chromatogram degradace diklofenaku

Eliminace estrogenů pomocí ferátů za různých podmínek se podle naměřených výsledků pohybuje v rozmezí 47,27% až 100%. Podle studie [89] byly pomocí ferátů a NZVI odstraňovány rovněž tyto látky. Výsledkem byla degradace všech vybraných estrogenních látek (E1, E2, EE2, E3, DES) v rozmezí 85 až 94%. Byl stanoven ideální poměr dávky NZVI 20 mg/l a dávky ferátů 25 mg/l za účelem nejvyšší efektivity. Podle této studie právě feráty a jejich oxidační schopnost představuje hlavní složku pro eliminaci estrogenů. Výsledky této práce mohou potvrdit, že oxidační schopnost ferátů je hlavním účinným faktorem eliminace estrogenů a pravděpodobně redukční schopnost NZVI nemá zásadní vliv na eliminaci. V této práci bylo použito 0,2 až 0,5 g/l ferátů na 400 ng/l estronu či ethynylestradiolu.

Ideální podmínky pro maximální účinnost ferátů jsou především ve změně pH na oblast 2 až 4. Kombinace s peroxidem vodíku je diskutabilní. Při postupu aplikovaném v této práci se ukázalo, že při vyšších dávkách ferátů, napomáhá peroxid vodíku účinné eliminaci vybraných kontaminantů, naopak při nižších narušuje jejich účinnost. Doba reakce je velmi krátká, 1 hodina byla zjevně dostačující. Dávky ferátů bych na základě získaných zkušeností doporučoval 0,5 g/l i více.

Dávka 0,5 g/l ferátů je maximální množství, které je ekonomicky udržitelné pro použití ferátů v praxi. Cena ferátů se podle dostupných informací pohybuje okolo 5000

Kč/kg. Cena a vysoká reaktivita pravděpodobně zabraňuje jejich většímu praktickému využití.

Při skladování ferátů, konkrétně železanu draselného, ve spojení s jeho reaktivitou, nebyl žádný pokles účinnosti po dobu řešení diplomové práce pozorován. Železan draselný je ze skupiny ferátů nejstabilnější a jeho skladování v lednici, dobrá izolace proti vlhkosti a jiným faktorům zabraňuje jeho degradaci. Je tedy možné tento materiál skladovat až po dobu několika měsíců. Pro dosažení účinků srovnatelných s výsledky uvedenými ve vědeckých studiích [89, 111, 114] bylo potřeba v této práci použít vyšších dávek. Degradace železanu draselného v závislosti na čase tak není zcela vyloučena a bylo by potřeba tento faktor více přezkoumat.

Feráty mohou být aplikovány, na základě jejich ověřených vlastností v povrchových, podzemních a OV, ex-situ v mobilních čistících kontejnerech nebo in-situ přímo v ŽP. Netvoří žádné toxické produkty, teoreticky tak nehrozí žádný negativní vliv pro ŽP, kromě možné přítomnosti oxidací vzniklých metabolitů látek. Při využití většího množství ferátů a jeho koagulačních, flokulačních a adsorpčních účincích není eliminace železa velkým problémem. In-situ aplikace je možná ekonomicky výhodnější, avšak ex-situ aplikace umožňuje měnit podmínky prostředí, např. upravit pH, jehož hodnota je pro účinnost ferátů důležitá.

Pro doplnění jsou uvedeny poznatky, které byly při testování sledovány:

Na obrázku č. 46 lze pozorovat redukci Fe^{IV} , Fe^{V} na Fe^{III} (vznik směsi hydroxidů a polyhydroxykomplexů železa, které se v prostředí běžně vyskytují). Tmavě fialové zbarvení je typické při nadávkování ferátů v čase 0, postupnou redukcí železa se roztok zbarvuje do oranžového zbarvení. Tento proces netrvá většinou déle než cca 40 minut.



Obrázek 46 Změna barvy vzorků ošetřených ferátů v průběhu času

Na obrázku č. 47 lze vidět vlevo rozpuštěné feráty v roztoku a rozpuštěné feráty v roztoku s přidavkem peroxidu vodíku v čase 0. Po přidání peroxidu se roztok ihned zbarví do oranžova. Vzorky vpravo byly ponechány 168 hodin bez míchání, železo se poté zcela usadilo na dně. Sedimentace usnadňuje jeho eliminaci z vodného roztoku. Rychlejší možností separace železa bylo okyselení roztoku na hodnotu pH 2 až 4 a jeho okamžitá filtrace přes obyčejný filtrační papír nebo odstředěním. Rovněž okyselením vzorku, se změnila barva roztoku v čase 0 z fialové na oranžovou.



Obrázek 47 Vzorky vlevo ošetřené feráty v čase 0 a vpravo po 168 hodinách

ZÁVĚR

Tématem a cílem diplomové práce bylo ověřit účinnost a zhodnotit využitelnost ferátů při odstraňování problematických a v současné době velmi diskutovaných znečišťujících látek z OV, jakými jsou léčiva ze skupiny NSAIDs (ibuprofen a diklofenak) a estrogenních hormonálních látek (estron a ethynylestradiol). V rámci práce byla provedena a vyhodnocena optimalizace aplikačních podmínek, během kterých dochází k nejefektivnějšímu odstranění výše uvedených látek.

Feráty jsou nově vznikající multifunkční prostředek pro dezinfekci, oxidaci a koagulaci OV, které mohou smysluplně přispět k řešení náročných požadavků pro udržení kvality vod v 21. století. Představují perspektivní řešení pro odstranění mikropolutantů a dezinfekci v jednom technologickém kroku. Využívání efektivních a udržitelných technologií úprav vod je klíčové pro splnění globálních potřeb čisté vody. Feráty jsou velice atraktivní materiál hlavně z důvodu jejich nezávadnosti pro ŽP. Multifunkčnost, nezávadnost pro ŽP a krátká reakční doba jsou zásadní výhody oproti ostatním oxidačním činidlům, jako je manganistan draselný, chlornan sodný aj. Nevýhodami ferátů oproti ostatním činidlům je pořizovací cena, která se pohybuje okolo 5000 Kč/kg a jejich vysoká reaktivita. Zásadní faktor, který by mohl pomoci rozšířit používání ferátů ve větší míře je, zlepšit a zefektivnit výrobu, a produkovat feráty ve velkých objemech s důrazem na snížení ceny. Dalším faktorem je výroba ferátů přímo na místě použití, kdy by bylo vhodné ihned po výrobě okamžitě feráty použít, vzhledem k jejich reaktivitě.

V této diplomové práci byla ověřena účinnost ferátů, konkrétně železanu draselného, na vybrané znečišťující látky. Feráty jsou schopny za různých podmínek efektivně a rychle eliminovat ibuprofen v rozsahu 4,25 až 78,09 %, diklofenak 30,10 až 100%, estron 47,27 až 99,27 % a ethynylestradiol z 90 až 100%.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LANGHAMMER, Jakub. *Kvalita povrchových vod a jejich ochrana*. Praha: Katedra fyzické geografie a geoekologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzity Karlovy, 2002, 225 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [2] KAVAN Štěpán a Šárka KROČOVÁ. *Likvidace havarijního znečištění povrchových a podzemních vod*. České Budějovice: Výzkumné centrum VŠERS,o.p.s., 2013, 104 str. ISBN 978-80-87472-54-5.
- [3] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. Praha. VŠCHT, 2009, 555 s, ISBN 978-80-7080-701-9
- [4] Směrnice o ochraně podzemních vod. *Ministerstvo zemědělství*. [online]. 2017 [cit. 2017-01-07]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/zivotni-prostredi/ochrana-vody/smernice-o-ochrane-podzemnich-vod>
- [5] SÝKORA, Richard. *Využití GC/MS při analýze léčiv*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Chemická fakulta. Vedoucí práce Milada Vávrová.
- [6] VOLESKÝ, Jan. *Vliv vybraných farmaceutických přípravků na životní prostředí*. Ostrava, 2010. Bakalářská práce. VŠB - TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálního inženýrství. Vedoucí práce Vojtech Dirner.
- [7] WEISS, Jan. *Posouzení ekotoxicity vybraných léčiv*. Brno, 2009. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Chemická fakulta. Vedoucí práce Helena Zlámalová Gargošová.
- [8] MICHELOVÁ, Marie. *Výskyt farmak v prostředí a jejich interakce s organismy*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Veronika Jálová.
- [9] SOTELO J. L., G. OVEJERO, A. RODRÍGUEZ, S. ÁLVAREZ, J. GALÁN a J. GARCÍA. *Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon*. Chemical Engineering Journal. 2014, volume 240, s. 443-453.
- [10] LACINA, Petr. *Využití plynové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí pro posouzení kontaminace odpadních a povrchových vod reziduí léčiv*. Brno, 2012. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Chemická fakulta. Vedoucí práce Milada Vávrová.
- [11] CHOVANEC, Ondřej. *Využití uhlíkatých nanotrubiček pro odstranění ibuprofenu a diclofenaku z vod*. Ostrava, 2015. Bakalářská práce. VŠB - TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, Institut environmentálního inženýrství. Vedoucí práce Daniela Plachá.
- [12] SIGMA-ALDRICH. *Ibuprofen*. [Online]. 2017 [cit. 2017-1-18].. Dostupné z: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/ibuprofen206281568727111?lang=en®ion=CZ>>.
- [13] PISKAČ Pavel, Marie CHALUPOVÁ a Šárka PROKOPCOVÁ. *Český Lékopis 1997: Léčivé a pomocné látky – Ibuprofenum* [Online]. 2002-3 [cit. 2017-01-20]. Dostupné z: <<http://www.lekopis.cz/>>.
- [14] ABIOYE Amos Olusegun, Adeola KOLA-MUTSAPHA a Ketan RUPARELIA. *Impact of in situ granulation and temperature quenching on crystal habit and micromeritic*

- properties of ibuprofen-cationic dextran conjugate cristanules*. Leicester, 2014. International journal of pharmaceutics, volume 462 , s. 83-102.
- [15] MUCHA Marek a Jiří KALINA. *HPLC/MS metoda stanovení iburpofenu*. Ostrava, 2013. Polish Chemical Society, s. 499-499. ISBN 978-83-7798-089-7.
- [16] ROZSYPAL, Lukáš. *Analýza léčiv v odpadních vodách*. Olomouc, 2012. Rigorózní práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce Petr Barták.
- [17] SIGMA-ALDRICH. *Diclofenac sodium salt*. [Online]. 2017 [cit. 2017-1-18].. Dostupné z:<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/diclofenacsodiumsalt318131530779611?lang=en®ion=CZ>>.
- [18] PISKAČ Pavel, Marie CHALUPOVÁ a Šárka PROKOPCOVÁ. Český Lékopis 1997: *Léčivé a pomocné látky – Diclofenacum*. [Online]. 2002-3 cit. [2017-01-23]. Dostupné z: <<http://www.lekopis.cz/>>.
- [19] JODEH Shehdeh, Fatima ABDELWAHAB, Nidal JARADAT, Ismail WARAD a Wade JODEH. *Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC)*. Nablus, 2015. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, volume 20, s. 32-38.
- [20] NAM Seung-Woo, Dae-Jin CHOI, Seung-Kyu KIM, Namguk HER a Kyung-Duk ZOH. *Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon*. 2014. Journal of Hazardous Materials, volume 270, s. 144-52.
- [21] RIGOBELLO Eliane Sloboda, Angel Di Bernardo DANTOS, Luiz DI BERARDO a Eny Maria VIEIRA. *Removal of diclofenac by conventional drinking water treatment processes and granular activated carbon filtratio*. Sao Paulo, 2013. Chemosphere, volume 92, s.184-191.
- [22] KOBLOVÁ, Petra. *Přehled procesů, používaných při izolaci vybraných léčivých látek z léčivých přípravků*. Praha, 2006. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové. Vedoucí práce Ludmila Matysová.
- [23] HEBERER, Thomas. *Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data*. Toxicology Letters. 2002, volume 131, s. 5-17.
- [24] ROZSYPAL, Lukáš. *Analýza léčiv v povrchových vodách*. Olomouc, 2010. Diplomová práce.Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Petr Barták .
- [25] SVOBODA Jan, Josef K. FUKSA, Lenka MATOŠOVÁ, Lucie SCHONBAUEROVÁ, Alena SVOBODOVÁ, Miroslav VÁŇA a Václav ŠTASTNÝ. *Léčiva a čistírny odpadních vod – možnosti odstraňování a reálná data*. 2009. Vodohospodářské technicko-ekonomické informace. volume 51. s. 9-11.
- [26] VÁŇA Miroslav, Filip WANNER, Josef FUKSA, Lenka MATOUŠOVÁ a D. POSPÍCHALOVÁ. *Mikropolutanty a situace na čistírnách odpadních vod v ČR*. Brno, 2010. Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka v Brně.

- [27] VÁŇA Miroslav, Filip WANNER, Josef K. FUKSA a Lenka MATOUŠOVÁ. *Možnosti odstranění vybraných specifických polutantů v ČOV*. Brno, 2010. Vodohospodářské technicko-ekonomické informace, volume 52, s. 1-2.
- [28] MICHELOVÁ, Marie. *Výskyt farmak v prostředí a jejich interakce s organismy*. Brno, 2011. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Veronika Jálová.
- [29] ALVAREZI D.A., P.E. STACKELBERG, J.D. PETTY, J.N. HUCKINS, E.T. FRULONG, S.D. ZAUGG a M.T. MEYER. *Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream*. 2005. Chemosphere, volume 61, s. 610-622.
- [30] KASPRZYK-HORDEM B., R.M. DINSDALE a A.J. GUWAY. *The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK*. 2008. Water Reserch, volume 42, s. 3498-3518.
- [31] GROS Mertixell, Mira PETROVIĆ, Damia BARCELÓ. *Tracing Pharmaceutical Residues of Different Therapeutic Classes in Environmental Waters by Using Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Automated Library Searching*. Barcelona, 2009. Analytical chemistry, volume 81, s. 898-912.
- [32] KOTYZA Jan, Petr SOUDEK, Zdeněk KAFKA a Tomáš VAŇEK. *Léčiva - „nový“ environmentální polutant*. Praha, 2009. Chemické Listy, volume 103, s. 540-547.
- [33] VITVAROVÁ, Alena. *Stanovení léčiv v odpadních vodách*. Brno, 2013. Diplomová práce. Masaryková univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Jitka Bečanová.
- [34] ROBERTS Paul H. a Kevin V. THOMAS. *The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment*. 2006. Science of The Total Environment, volume 356, s. 143-153.
- [35] QUINTANA José Benito, Stefan WEISS a Thorsten REEMTSMA. *Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor*. 2005. Water Research, volume 39, s. 2654-2664.
- [36] METCALFE Chris D., Xiu-Sheng MIAO, Brenda G. KOENIG a John STRUGER. *Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada*. 2003. Environmental Toxicology and Chemistry, volume 22, s. 2881-2889.
- [37] TAUXE-WUERSCH A., L.F. DE ALENCASTRO, D. GRANDJEAN a J. TARRADELLAS. *Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment*. Switzerland, 2005. Water Research, volume 39, s. 1761-1772.
- [38] QUINTANA José Benito a Thorsten REEMTSMA. *Sensitive determination of acidic drugs and triclosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry*. 2004. Rapid Communications in Mass Spectrometry, volume 18, s. 765-774.
- [39] JELIC Aleksandra, Mertixell GROS, Antoni GINEBREDÀ, Raquel CESPEDÉS-SÁNCHEZ, Francesc VENTURA, Mira PETROVIC a Damia BARCELO. *Occurrence,*

partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. Barcelona, 2011. Water Research, volume 45, s. 1165-1176.

[40] FENT Karl, Anna A. WESTON a Daniel CAMINADA. *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*. Switzerland, 2006. Aquatic Toxicology, volume 76, s. 122-159.

[41] METCALFE Chris D., B.G. KOENIG, D.T. BENNIE, M. SERVOS, T.A. TERNES a R. HIRSCH. *Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants*. 2003. Environmental Toxicology and Chemistry, volume 22, s. 2872-2880.

[42] CARBALLA Marta, Francisco OMIL, Juan M. LEMA, María LLOMPART, Carmen GARCÍA-JARES, Isaac RODRÍGUEZ, Mariano GOMEZ a Thomas TERNES. *Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant*. 2004. Water Research, volume 38, s. 2918-2926.

[43] PIRAM Anne, Arnaud SALVADOR, Jean-Yves GAUVRIT, Pierre LANTERI a René FAURE. *Development and optimisation of a single extraction procedure for the LC/MS/MS analysis of two pharmaceutical classes residues in sewage treatment plant*. 2008. Talanta, volume 74, s. 1463-1475.

[44] PÉREZ Sandra a Damia BARCELO. *Applications of LC-MS to quantitation and evaluation of the environmental fate of chiral drugs and their metabolites*. 2008. TrAC Trends in Analytical Chemistry, volume 27, s. 836-846.

[45] ŠÍDLOVÁ Petra, Radka PODLIPNÁ a Tomáš VANĚK. *Cytostatická léčiva v životním prostředí*. Hradec Králové, 2011. Chemické listy, volume 105, s. 8-14.

[46] SANTOS Lúcia H.M.L.M., A.N. ARAÚJO, Adriano FACHINI, A. PENA, C. DELERUE-MATOS a M.C.B.S.M. MONTENEGRO. *Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment*. Porto, 2010. Journal of Hazardous Materials, volume 175, s. 45-95.

[47] SCHWAIGER J., H. FERLING, U. MALLOW, H. WINTERMAYR a R.D. NEGELE. *Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout*. Germany, 2004. Aquatic Toxicology, volume 68, s. 141-150.

[48] CLEUVERS, Michael. *Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid*. Germany, 2004. Ecotoxicology and Environmental Safety, volume 59, s. 309-315.

[49] KUJALOVÁ Hana, Vladimír SÝKORA a Pavel PITTER. *Látky s estrogením účinkem ve vodách*. 2007. Chemické listy, volume 101, s. 706-712.

[50] HOLOUBEK Ivan a Lenka ČÁDOVÁ. *Estrogeny v životním prostředí*. Masarykova univerzita v Brně, 2000. Research centre for Environmental Chemistry and EcoTOXicology, Klinická onkologie (zvláštní číslo).

[51] LAGANA Aldo, Alessandro BACALONI, Ilaria DE LEVA, Angelo FAVERI, Giovanna FAGO a Alessandra MARIANO. *Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters*. 2004. Analytica Chimica Acta, volume 501, s. 79-88.

- [52] HU Jian-Ying a Takako AIZAWA. *Quantitative structure–activity relationships for estrogen receptor binding affinity of phenolic chemicals*. 2003. Water Research, volume 37, s. 1213-1222.
- [53] CARGOUET Maelle, Daniel PERDIZ, Asmaa MOUATASSIM-SOUALI, Sara TAMISIER-KAROLAK a Yves LEVI. *Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France)*. 2004. Science of The Total Environment, volume 324, s. 55-66.
- [54] PUBCHEM. Open chemistry database, *Estrone*. [Online]. 2002-3 [cit. 2017-02-21]. Dostupné z: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/estrone#section=Top>>.
- [55] SIGMA-ALDRICH. *Estrone*. [Online]. 2002-3 [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/estrone270375316711?lang=en®ion=CZ>>.
- [56] FREDJ Ben S., J.NOBBES, C. TIZAOUI a L. MONSER. *Removal of estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), and 17 α -ethinylestradiol (EE2) from wastewater by liquid–liquid extraction*. 2015. Chemical Engineering Journal, volume 262, s. 417-426.
- [57] ČECHOVÁ, Eliška. *Stanovení estrogenů v odpadních vodách*. Brno, 2012. Diplomová práce. Masaryková univerzita v Brně, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce Zdeněk Šimek.
- [58] SIGMA-ALDRICH. *17 α -Ethinylestradiol*. [Online]. 2002-3 [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/e4876?lang=en®ion=CZ>>.
- [59] PUBCHEM. Open chemistry database, *Ethinyl Estradiol*. [Online]. 2002-3 [cit. 2017-02-21]. Dostupné z: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5991>>.
- [60] PISKAČ Pavel, Marie CHALUPOVÁ a Šárka PROKOPCOVÁ. *Český Lékopis 1997: Léčivé a pomocné látky – Ethinylestradiolum* [Online]. 2002-3 [cit. 2017-01-20]. Dostupné z: <http://www.lekopis.cz/Kap_6_1_Ethinylestradiolum.htm>.
- [61] RYCHTECKÁ, Lucie. *Estrogeny v životním prostředí*. Brno, 2006. Bakalářská práce. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Agronomická fakulta. Vedoucí práce Bořivoj Klejdus.
- [62] ŠNOBLOVÁ, Marie. *Stanovení estrogenů v odpadních vodách*. Brno, 2006. Bakalářská práce. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Agronomická fakulta, Ústav chemie a biochemie. Vedoucí práce Bořivoj Klejdus.
- [63] D'ASCENZOD G ., A. DI CORCIA, A. GENTILI, R. MANCINI, R. MASTROPASQUA M. NAZZARI a R. SAMPERI. *Fate of natural estrogen conjugates in municipal sewage transport and treatment facilities*. Roma, 2003. Science of The total Environment, volume 302, s. 199-209.
- [64] SVENSON Andres, Ann-sofie ALLARD a Mats EK. *Removal of estrogenicity in Swedish municipal sewage treatment plants*. Stockholm, 2003. Water Research, volume 37, s. 4433-4443.
- [65] DESBROW C., E.J. ROUTLEDGE, G.C. BRIGHTY, J.P. SUMPTER a M. WALDOCK. *Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening*. 1998. Environmental Science and Technology, volume 32, s. 1549-1558.

- [66] HANSELMAN T.A., D.A. GRAETZ a A.C. WILKIE. *Manure-borne estrogens as potential environmental contaminants: a review*. Environmental Science and Technology, volume 37, s. 5471-5478.
- [67] IRWIN Lisa K., Sandra GRAY a Eva OBERDÖRSTER. *Vitellogenin induction in painted turtle, Chrysemys picta, as a biomarker of exposure to environmental levels of estradiol*. 2001. Aquatic Toxicology, volume 55, s. 49-60.
- [68] ONDERKOVÁ, Mirka. *Analytické metody pro studium obsahu estrogenů v krevní plazmě*. Brno, 2013. Diplomová práce. Masaryková univerzita v Brně, Fakulta přírodovědecká. Vedoucí práce Zdeněk Šimek.
- [69] HEMMING Jon M., H. Joel ALLEN, Kevin A. THUESEN, Philip K. TURNER, William T. WALLKER, James M. LAZORCHAK, David LATTIER, Marjorie CHOW, Nancy DENSLOW a Barney VENABLES. *Temporal and spatial variability in the estrogenicity of a municipal wastewater effluent*. 2004. Ecotoxicology and Environmental Safety, volume 57, s. 303-310.
- [70] VADER J.S., C.G. VAN GINKEL, F.M.G.M. SPERLING, J. DE JONG, W. DE BOER, J.S. DE GRAAF, M. VAN DER MOST a P.G.W. STOKMAN. *Degradation of ethinyl estradiol by nitrifying activated sludge*. Arnhem, 2000. Chemosphere, volume 41, s. 1239-1243.
- [71] GUTENDORF Brigitte a Johannes WESTENDORF. *Comparison of an array of in vitro assays for the assessment of the estrogenic potential of natural and synthetic estrogens, phytoestrogens and xenoestrogens*. Hamburg, 2001. Toxicology, volume 166, s. 79-89.
- [72] HILL Robert L. Jr. a David M. JANZ. *Developmental estrogenic exposure in zebrafish (Danio rerio): I. Effects on sex ratio and breeding success*. 2002. Aquatic Toxicology, volume 63, s. 417-429.
- [73] LARSSON D.G.J., M. ADOLFSSON-ERICI, J. PARKKONEN, M. PETTERSSON, A.H. BERG, P.-E. OLSSON a L. FORLIN. *Ethinylestradiol — an undesired fish contraceptive?*. 1999. Aquatic toxicology, volume 45, s. 91-97.
- [74] ARUKWE Augustine, Trine CELIUS, Bernt T. WALTHER a Anders GOKSØYR. *Effects of xenoestrogen treatment on zona radiata protein and vitellogenin expression in Atlantic salmon (Salmo salar)*. 2000. Aquatic Toxicology, volume 49, s. 159-170.
- [75] SULTAN Charles, Patrick BALAGUER, Béatrice TEROUASSE, Virginie GEORGET, Francoise PARIS, Claire JEANDEL, Serge LUMBROSO a Jean-Claude NICOLAS. *Environmental xenoestrogens, antiandrogens and disorders of male sexual differentiation*. 2001. Molecular and Cellular Endocrinology, volume 178, s. 99-105.
- [76] DE JAGER C., M.S. BORNMAN a G. VAN DER HORST. *The effect of p-nonylphenol, an environmental toxicant with oestrogenic properties, on fertility potential in adult male rats*. 1999. Andrologia, volume 31, s. 99-106.
- [77] ČESKO. Nařízení vlády č. 401 ze dne 14. prosince 2015, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. In: Sbírka zákonů České republiky. Dostupný také z : <<https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401/zneni-20160101>>.

[78] EVROPSKÁ KOMISE. Sdělení komise Evropského parlamentu, radě, evropskému hospodářskému a sociálnímu výboru a výboru regionů. Plán na ochranu vodních zdrojů Evropy. Brusel, 2012.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2012:0673:FIN:CS:PDF>

[79] EVROPSKÁ KOMISE. Sdělení komise Evropského parlamentu, radě. Rámcová směrnice o vodě a směrnice o povodních: Opatření k dosažení „dobrého stavu“ vod EU a snížení povodňových rizik. Brusel, 2015.

[http://www.europarl.europa.eu/RegData/docs_autres_institutions/commission_europeenne/com/2015/0120/COM_COM\(2015\)0120_CS.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/docs_autres_institutions/commission_europeenne/com/2015/0120/COM_COM(2015)0120_CS.pdf)

[80] ŠROT, Martin. *Problematika léků v povrchových a podzemních vodách*. Praha, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Zbyněk Hrkál.

[81] EU. Směrnice evropského parlamentu a rady 2013/39/EU ze dne 12. srpna 2013, o prioritních látkách v oblasti vodní politiky. In: Ústřední věstník Evropské unie. Dostupný také z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32013L0039&from=CS>.

[82] EU. Směrnice evropského parlamentu a rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky. In: Ústřední věstník Evropské unie. Dostupný také z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32000L0060&from=CS>.

[83] EU. Směrnice evropského parlamentu a rady 2008/105/ES ze dne 16. prosince 2008, o normách environmentální kvality v oblasti vodní politiky. In: Úřední věstník Evropské unie. Dostupné také z: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:348:0084:0097:cs:PDF>.

[84] EU. Směrnice evropského parlamentu a rady 2006/118/ES ze dne 12. prosince 2006, o ochraně podzemních vod před znečištěním a zhoršením stavu. In: Úřední věstník Evropské unie. Dostupné také z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32006L0118>.

[85] ČESKO. Zákon č. 254 ze dne 25. července 2001, o vodách a o změně některých zákonu (vodní zákon). In: Sbírka zákonů České republiky. Dostupný také z: http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_zakon-2001-254-viceoblasti.html.

[86] ČESKO. Nařízení vlády č. 57 ze dne 19. února 2016, o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních. In: Sbírka zákonů České republiky. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-57>.

[87] ČESKO. Vyhláška č. 349 ze dne 21. října 2016, o o vymezení hydrogeologických rajonů a útvarů podzemních vod, způsobu hodnocení stavu podzemních vod a náležitostech programů zjišťování a hodnocení stavu podzemních vod. In: Sbírka zákonů České republiky. Dostupné také z: http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_vyhlaska-2016-349-novela-5-2011.html.

- [88] ČESKO. Vyhláška č. 252 ze dne 30. května 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vod. In. Sbírka zákonů České republiky. Dostupné také z: <<https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>>.
- [89] HOLBA Marek, Jana MATYSÍKOVÁ, Michal DOŠEK, Daniel JANČULA, Přemysl MIKULA, Blahoslav MARŠÁLEK, Eliška MARŠÁLKOVÁ, Pavel BABICA, Petr NOVÁK, Karolína ŠIŠKOVÁ, Radek ZBOŘIL a Kateřina KEJKVALOVÁ. *Dočištění a hygienizace komunálního odtoku z ČOV pomocí směsi železanů/železičnanů a nanočástic nulamocného železa*. 2013. Vodní hospodářství, volume 63, s. 144-149
- [90] LACINA Petr, Eva VODIČKOVÁ, Vojtěch DVOŘÁK a Alena POLENKOVÁ. *Feráty (Fe^{V} a Fe^{VI}) v sanační praxi a jejich využití při sanaci podzemních vod*. Brno, 2014. GEOTest a.s. Geochemia, konference, sympozia, semináře, s. 1-4.
- [91] SHARMA K. Virender. *Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant*. 2002. Advances in Environmental Research, volume 6, s. 143-156.
- [92] SHARMA K. Virender, Radek ZBORIL a Rajender S. VARMA. *Ferrates: Greener Oxidants with Multimodal Action in Water Treatment Technologies*. 2015. Accounts of Chemical Research, volume 48, s. 182-191.
- [93] GEBAUER, Jan. *Interakce nulamocného nanoželeza s důlními vodami*. Brno, 2012. Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Josef Zeman.
- [94] JEANNOT C., B. MALAMAN, R. GÉRARDIN a B. OULLADIAF. *Synthesis, Crystal and Magnetic Structures of the Sodium Ferrate (IV) Na_4FeO_4 Studied by Neutron Diffraction and Mössbauer Techniques*. Journal of Solid State Chemistry, volume 165, s. 266-277.
- [95] SHARMA K. Virender. *Oxidation of inorganic compounds by Ferrate (VI) and Ferrate(V): One-electron and two-electron transfer steps*. 2010. Environmental Science and technology, volume 44, s. 5148-5152.
- [96] ZBOŘIL Radek a Miroslav ČERNÍK. *Nanomateriály a zdravotně nezávadná voda*. 2013. Vodní hospodářství, volume 63, s. 140-143.
- [97] DELAUDE Lionel a Pierre LASZLO. *A Novel Oxidizing Reagent Based on Potassium Ferrate(VI)(I)*. 1996. The Journal of Organic Chemistry, volume 61, s. 6360-6370.
- [98] Contaminants Treatable by Ferrate. *Ferrate Treatment Technologies*. [Online]. 2017 [cit. 2017-02-10]. Dostupné z: <<http://www.ferratetreatment.com/contaminants.htm>>.
- [99] RAJMANOVÁ, Anna. *Studium vlivu vybraných kationtů na stabilitu sloučenin železa ve vyšších oxidačních stavech*. Olomouc, 2015. Bakalářská práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Katedra fyzikální chemie. Vedoucí práce Robert Pucek.
- [100] CICI Mehmet a Yakup CUCI. *Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste*. 1998. Waste Management, volume 17, s. 407-410.
- [101] JIANG Jia-Qian. *Advances in the development and application of ferrate(VI) for water and wastewater treatment*. 2014. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, volume 89, s. 165-177.

- [102] SVANS, Karlis. *Oxidation of ammonia in water by ferrates(VI) and (IV)*. Columbus, Ohio, 1976. Contract No. A-031-OHIO. s. 71.
- [103] LACINA Petr, Vojtěch DVOŘÁK, Eva VODIČKOVÁ a Alena POLENKOVÁ. *Pilotní aplikace ferátů (FeVI a FeV) v kombinaci s peroxidem vodíku za účelem efektivní a rychle ex-situ sanace podzemních vod*. Brno. GEOtest a.s.
- [104] JIANG, Jia-Qian a Barry LLOYD. *Progress in the development and use of ferrate (VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment*. 2002. Water Research, volume 36, s. 1397-1408.
- [105] JIANG, Jia-Qian, S. WANG a Alex PANAGOULOPOULOS. *The exploration of potassium ferrate(VI) as a disinfectant/coagulant in water and wastewater treatment*. 2006. Chemosphere, volume 63, s. 212-219.
- [106] JIANG, Jia-Qian, Alex PANAGOULOPOULOS, Mike BAUER a Pete PEARCE. *The application of potassium ferrate for sewage treatment*. 2006. Journal of Environmental Management, volume 79, s. 215-220.
- [107] Legislativa a dezinfekce odpadních vod. *ASIO, čištění a úprava vod*. [Online]. 2017 [cit. 2017-02-20]. Dostupné z: <<http://www.asio.cz/cz/123.legislativa-a-dezinfekce-odpadnich-vod>>.
- [108] HEGER, Jan. *Infekční vody vypouštěné do stokové sítě*. Praha, 2016. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze, Stavební fakulta. Vedoucí práce Jana Nábělková.
- [109] MAKKY A. Essam, Gui-Su PARK, Ik-Won CHOI, Sung-II CHO a Hyunook KIM. *Comparison of Fe(VI) (FeO_4^{2-}) and ozone in inactivating *Bacillus subtilis* spores*. 2011. Chemosphere, volume 83, s. 1228-1233.
- [110] SHARMA K. Virender, F. KAZAMA, H. JIANGYONG a A.K. RAY. *Ferrates (iron (VI) and iron (V)): environmentally friendly oxidants and disinfectants*. 2005. Journal Water Health. volume 3, s. 34-58.
- [111] JIANG Jia-Qian a Zhenqwei ZHOU. *Removal of Pharmaceutical Residues by Ferrate (VI)*. Glasgow, 2013. School of Engineering and Built Environment. Journal PLOS ONE, volume 8, s.
- [112] Obyvatelstvo. *Město Bohumín*. [Online]. 2017 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <<https://www.mesto-bohumin.cz/cz/o-meste/obyvatelstvo/obyvatel>>.
- [113] TLOLKA, Jan. *ČOV Bohumín - Uvedení do trvalého provozu*. [Online]. 2017 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: <<http://www.mzp.cz/ris/ais-ris-info-copy.nsf/4d735ff9c7e64b58c12569e7001a2d9c/21543856994858d7c1256a25002a5995?OpenDocument>>.
- [114] JIANG Jia-Qian, Zhengwei ZHOU, Srinath PATIBANDLA a Xinhua SHU. *Pharmaceutical removal from wastewater by ferrate(VI) and preliminary effluent toxicity assessments by the zebrafish embryo model*. 2013. Microchemical Journal, volume 110, s. 239-245.
- [115] ZIMMERMANN saskia, Yunho LEE a Urs Von GUNTEN. *Removing micropollutants and phosphate with ferrate*. 2010. Current research, s. 22-24.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ŽP	Životní prostředí
ČOV	Čistírna odpadních vod
OV	Odpadní vody
EDs	Endokrinní disruptory
NSAIDs	Nesteroidní protizánětlivé látky
CNS	Centrální nervová soustava
SPE	Solid Phase Extraction
LC	Kapalinová chromatografie
GC	Plynová chromatografie
HLPC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
UHLPC	Ultraúčinná kapalinová chromatografie
MS	Hmotnostní spektrometr
UV/VIS	Ultrafialová-viditelná spektroskopie
DDT	1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan
E1	Estron
EE2	Ethynylestradiol
LOD	Mez detekce
LOQ	Mez stanovení
NZVI	Nulamocné železo
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
BSK ₅	Biologická spotřeba kyslíku za 5 dní
TOC	Celkový organický uhlík
E2	Estradiol
E3	Estriol
DES	Diethylstilbestrol

Ondřej Chovanec: Zhodnocení využitelnosti ferátů ($\text{Fe}^{\text{IV-VI}}$) při odstraňování
environmentálně významných reziduí léčiv z odpadních vod

EO	Ekvivalentní obyvatel
Q	Průtok
NL	Nerozpuštěné látky
$P_{\text{Celk.}}$	Celkový fosfor

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1	Strukturní vzorec ibuprofenu [12].....	10
Obrázek 2	Molekula ibuprofenu (Autor Ing. Ondřej Dutko) [11]	11
Obrázek 3	Strukturní vzorec diklofenaku [17].	11
Obrázek 4	Molekula diklofenaku (Autor Ing. Ondřej Dutko) [11]	12
Obrázek 5	Postup SPE při stanovení léčiv z vodného prostředí [10]	13
Obrázek 6	Možnosti stanovení ibuprofenu a diklofenaku [10]	14
Obrázek 7	Osud léčiv v ŽP [24]	15
Obrázek 8	Strukturní vzorec estronu [55]	20
Obrázek 9	Molekula estronu (Autor Ing. Ondřej Dutko).....	21
Obrázek 10	Strukturní vzorec ethynylestradiolu [58]	21
Obrázek 11	Molekula ethynylestradiolu (Autor Ing. Ondřej Dutko).....	22
Obrázek 12	Cesty průniku estrogenních látek do ŽP[68]	24
Obrázek 13	UV-VIS spektra železičitanů, železičnanů a železanů. Porovnání molárního absorpčního koeficientu ϵ . (v roztoku NaOH $c=1\text{ mol/dm}^3$) [92]	32
Obrázek 14	Dostupné metody pro výrobu ferátů [92]	35
Obrázek 15	Možné reakční stupně při oxidaci X (určité látky) s feráty [92]	37
Obrázek 16	Vliv pH na reaktivitu ferátů s různými látkami [92]	38
Obrázek 17	Možné využití ferátů. [92]	40
Obrázek 18	Dezinfekce říční vody (železan draselný 2 mg/l, chlornan 3,5 mg/l) [92]	42
Obrázek 19	Vývoj celkové kontaminace CIE v aplikačním vrtu [103]	44
Obrázek 20	Účinnost odstranění sledovaných kontaminantů v porovnání se slepým vzorkem na konci provedeného kontejnerového testu [103]	45
Obrázek 21	Odstranění estrogenů [89]	46
Obrázek 22	Hygienizace pomocí ferátů a NZVI [89]	46
Obrázek 23	Železan draselný od firmy NANOIRON s.r.o.	50
Obrázek 24	SPE extrakce	55
Obrázek 25	Výtěžnost SPE kolonek	64
Obrázek 26	Kalibrační křivky pro stanovení ibuprofenu a diklofenaku.....	65
Obrázek 27	Kalibrační křivka pro stanovení estronu.....	65
Obrázek 28	Kalibrační křivka pro stanovení ethynylestradiolu	65
Obrázek 29	Vliv množství ferátů na oxidaci ibuprofenu.....	66

Obrázek 30	<i>Vliv času na oxidaci ibuprofenu</i>	67
Obrázek 31	<i>Vliv pH na oxidaci ibuprofenu</i>	68
Obrázek 32	<i>Vliv množství ferátů na oxidaci diklofenaku</i>	69
Obrázek 33	<i>Vliv času na oxidaci diklofenaku</i>	70
Obrázek 34	<i>Vliv pH na oxidaci diklofenaku</i>	71
Obrázek 35	<i>Vliv množství ferátů na oxidaci estronu</i>	72
Obrázek 36	<i>Vliv času na oxidaci estronu</i>	72
Obrázek 37	<i>Vliv pH na oxidaci estronu</i>	73
Obrázek 38	<i>Chromatografický záznam ethynylestradiolu, test vlivu množství ferátů na oxidaci</i>	75
Obrázek 39	<i>Chromatografický záznam ethynylestradiolu, test vlivu času na oxidaci</i>	75
Obrázek 40	<i>Schéma ČOV Bohumín-Kopytov [113]</i>	77
Obrázek 41	<i>Vzorky OV s feráty a bez ferátů vlevo, vpravo po okyselení</i>	78
Obrázek 42	<i>Chromatogram testu aplikace ferátů na reálných vodách</i>	79
Obrázek 43	<i>Chromatogram estronu v odtoku z ČOV</i>	80
Obrázek 44	<i>Souhrn účinnosti oxidace pomocí ferátů</i>	83
Obrázek 45	<i>GC/MS chromatogram degradace diklofenaku</i>	85
Obrázek 46	<i>Změna barvy vzorků ošetřených feráty v průběhu času</i>	87
Obrázek 47	<i>Vzorky vlevo ošetřené feráty v čase 0 a vpravo po 168 hodinách</i>	87

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Rozdělení NSAIDs [10]	9
Tabulka 2 Vlastnosti ibuprofenu [7, 11, 12, 13]	10
Tabulka 3 Vlastnosti diklofenaku [7, 11, 17, 18]	11
Tabulka 4 Koncentrace ibuprofenu a diklofenaku v povrchové vodě [28]	16
Tabulka 5 Koncentrace a účinnost na ČOV [34]	17
Tabulka 6 Vlastnosti estronu [54, 55, 56, 57]	20
Tabulka 7 Vlastnosti ethynylestradiolu [56, 57, 58, 59]	21
Tabulka 8 Odhadované a naměřené koncentrace estronu a ethynylestradiolu ve vodách, kalu a sedimentech [61]	25
Tabulka 9 Přehled koncentrací vybraných estrogenů v odtocích z ČOV [49]	26
Tabulka 10 Metody eliminace vybraných kontaminantů	28
Tabulka 11 Seznam látek/mikroorganismů, které jsou schopny feráty eliminovat [98]	33
Tabulka 12 Srovnání standardních potenciálů oxidačních činidel [103]	39
Tabulka 13 Dezinfekční činidla/metody [107]	41
Tabulka 14 Koncentrace sledovaných kontaminantů během ex-situ sanace před zahájením testu [103]	43
Tabulka 15 Výhody a nevýhody ferátů	47
Tabulka 16 Podíl oxidačních stavů Fe - Mössbauerova spektroskopie	49
Tabulka 17 Elementární analýza - AAS/plamená fotometrie	49
Tabulka 18 Podíl aktivních složek	49
Tabulka 19 Zkouška pH	50
Tabulka 20 Zkouška UV-VIS	50
Tabulka 21 Koncentrace zásobních roztoků	53
Tabulka 22 Kalibrační úrovně NSAIDs	54
Tabulka 23 Kalibrační úrovně estrogenů	56
Tabulka 24 Pracovní postup vlivu množství ferátů na oxidaci NSAIDs	59
Tabulka 25 Pracovní postup vlivu času na oxidaci NSAIDs	60
Tabulka 26 Pracovní postup vlivu pH na oxidaci NSAIDs	60
Tabulka 27 Pracovní postup vlivu množství ferátů na oxidaci estrogenů	61
Tabulka 28 Pracovní postup vlivu času na oxidaci estrogenů	62
Tabulka 29 Pracovní postup vlivu pH na oxidaci estrogenů	63

Tabulka 30	<i>Souhrn výsledků vlivu množství ferátů na oxidaci ibuprofenu</i>	66
Tabulka 31	<i>Souhrn výsledků vlivu času na oxidaci ibuprofenu</i>	67
Tabulka 32	<i>Souhrn výsledků vlivu pH na oxidaci ibuprofenu</i>	68
Tabulka 33	<i>Souhrn výsledků vlivu množství ferátů na oxidaci diklofenaku</i>	69
Tabulka 34	<i>Souhrn výsledků vlivu času na oxidaci diklofenaku</i>	70
Tabulka 35	<i>Souhrn výsledků vlivu pH na oxidaci diklofenaku</i>	71
Tabulka 36	<i>Souhrn výsledků vlivu množství ferátů na oxidaci estronu</i>	72
Tabulka 37	<i>Souhrn výsledků vlivu času na oxidaci estronu</i>	73
Tabulka 38	<i>Souhrn výsledků vlivu pH na oxidaci estronu</i>	73
Tabulka 39	<i>Specifikace mechanicko-biologické ČOV Bohumín-Kopytov [113]</i>	76